

SÉRIE A, N° 1203

N° D'ORDRE :

2071

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} **Marthe MONTAGNE**

Chef de travaux à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DES DÉRIVÉS
ORGANOMAGNÉSIENS SUR QUELQUES DIALCOYL-
AMIDES GRASSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

5 JUIL

Soutenues le **5 juin 1929** devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président.*

BLAISE } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1203

N° D'ORDRE :

2071

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Melle Marthe MONTAGNE

Chef de travaux à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DES DÉRIVÉS
ORGANOMAGNÉSIENS SUR QUELQUES DIALCOYL-
AMIDES GRASSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

5 JUIL

Soutenues le **juin 1929** devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président.*

BLAISE } *Examinateurs*

M^{me} RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	{	A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.
		A. FERNBACH.	

<i>Professeurs</i>	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY....	Physique.
		CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD...	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
		G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		



E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. GUICHARD.... Chimie minérale.	M. JAVILLIER.... Chimie biologique.
A. GUILLET.... Physique.	A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN.... Minéralogie.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM.. Botanique.	
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.	ROBERT-LÉVY.... Zoologie.
A. DEREIMS..... Géologie.	L. DUNOYER.... Optique appliquée.
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
H. BENARD..... Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE.... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.	M. FRECHET.... Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT..... Physique.	N..... Chimie analytique.
H. MOUTON..... Chimie physique.	

Secrétaire..... A. PACAUD

A MON MAITRE

Monsieur le PROFESSEUR E.-E. BLAISE

*Hommage dévoué
et profondément reconnaissant.*

A MES PARENTS

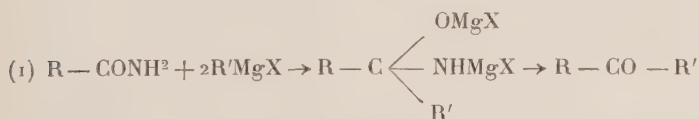
A MON FRÈRE ROBERT

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR QUELQUES DIALCOYLAMIDES GRASSES

Par Mlle MARTHE MONTAGNE

INTRODUCTION

L'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les amides fut d'abord entreprise par Béis ⁽¹⁾. Il employa un certain nombre d'amides primaires $R - CONH^2$ et montra, d'une part, que l'un des atomes d'hydrogène du groupe NH^2 de ces corps décompose une molécule du dérivé organomagnésien, avec formation de carbure saturé, et d'autre part, qu'un excès de ce même dérivé, agissant sur l'amide, provoque la formation d'une cétone :

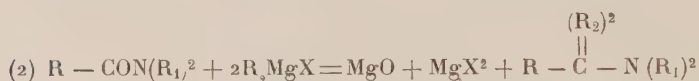


Bouveault ⁽²⁾ appliqua cette réaction à quelques formiamides disubstituées à l'azote, dans l'intention de préparer des aldéhydes ; grâce à la substitution à l'azote, la destruction

⁽¹⁾ *C. R.*, 1903, t. CXXXVII, p. 575.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. XXXI, p. 1322.

d'une molécule de dérivé organomagnésien est évidemment empêchée. Comme l'indique Bouveault, la formation d'aldéhyde est d'une grande généralité, mais les rendements sont souvent faibles. Il se fait, en outre, une réaction secondaire avec production de base, que Bouveault signale seulement dans quelques cas particuliers :



En réalité, cette réaction paraît être tout à fait générale et elle est souvent prédominante. Nous la retrouvons dans un travail de Busch ⁽¹⁾ qui obtint un mélange de benzophénone et de triphényl méthyl-éthylaniline, en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la benzoyléthylaniline.

C'est l'unique réaction qu'obtient Viguié ⁽²⁾, en condensant le dérivé bromomagnésien du propine sur la diéthylformiamide, suivant la méthode de Bouveault.

On la retrouve encore, à côté de la formation des δ -dicétones dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la N-tétraéthylglutaramide ⁽³⁾.

M. Barré ⁽⁴⁾ la signale, compliquée ou non d'une réduction, dans l'action des dérivés organomagnésiens sur la N-tétraéthylloxamide,

Enfin M. Maxim ⁽⁵⁾, reprenant le travail de Bouveault sur la diéthylformiamide, montra qu'avec le bromure ou l'iodure d'éthylmagnésium on observe uniquement la formation de base tertiaire.

Au contraire, avec les amides aromatiques N-diéthylées, Maxim a établi ⁽⁶⁾ que seule la réaction cétonique se produit.

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. XLIII, p. 2553, 1910.

⁽²⁾ *G. R.*, 1911, t. CLIII, p. 955.

⁽³⁾ M. BLAISE et M^{lle} MONTAGNE, *G. R.*, 1925, t. CLXXX, p. 1345.

⁽⁴⁾ BARRÉ, *Annales de Chimie*, 1928, p. 261.

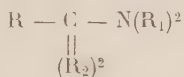
⁽⁵⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. XLI, p. 809.

⁽⁶⁾ *G. R.*, 1926, t. CLXXXII, p. 1393 : 1927, t. CLXXXIV, p. 689.

Nous avons entrepris d'étudier comment se comportent, vis-à-vis des dérivés organomagnésiens, les dialcoylamides grasses : N-diéthylpropionamide, N-diéthyl et N-diméthyl butyramides, N-diéthylpélagonamide. Les dérivés organomagnésiens utilisés ont été l'iodure de méthylmagnésium, le bromure et l'iodure d'éthylmagnésium.

La N-diéthylacétamide a été également étudiée par nous, mais nous ne donnerons pas ici les résultats de nos recherches. Indiquons brièvement qu'elle se différencie très nettement des autres amides, le dérivé organomagnésien n'agissant sur elle que pour donner lieu à la condensation de deux molécules d'amide avec formation de diéthylamide acétylacétique $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$.

Toutes les autres dialcoylamides étudiées fournissent, à côté d'une quantité variable de cétone, des bases tertiaires à chaîne ramifiée de formule générale :



La formation de ces bases est accompagnée d'un dégagement gazeux important qui n'a pas été signalé pour les condensations avec les N-dialcoylformiamides.

Von Braun ⁽¹⁾ a étudié l'action d'un certain nombre de dérivés organomagnésiens : CH_3MgI , $\text{C}^3\text{H}_7\text{MgI}$, $\text{C}^5\text{H}_{11}\text{MgI}$, $\text{C}^6\text{H}_5\text{MgBr}$, sur quelques amides N-disubstituées dérivant, les unes de l'acide acétique (N-diéthylacétamide, N-dipropylacétamide, N-méthylphénylacétamide), les autres de l'acide benzoïque (N-diéthylbenzamide, N-éthylphénylbenzamide). Quoiqu'il ait observé dans tous les cas une réaction violente, il ne put, à l'hydrolyse, isoler autre chose que le carbure correspondant au dérivé organomagnésien et l'amide primitive, celle-ci, dans certains cas, pour 95 o/o. Il opéra avec des quantités équimoléculaires d'amide et de magnésien ;

(1) *Nach. d. Gött. Ges. d. Wiss.*, 1903, cahier 3.

malgré ces conditions peu favorables, les résultats négatifs de V. Braun sont très surprenants.

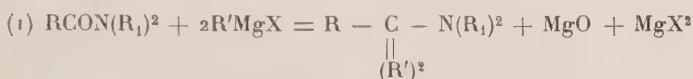
Avec l'iodure de méthylmagnésium et les dialcoylbutyramides, nous avons observé une réaction anormale due à la présence d'iodure de méthyle libre dans le milieu ; cette réaction anormale se produit également sous l'influence d'autres halogénures d'alcoyle, par exemple, le bromure et l'iodure de butyle normal et le chlorure de benzyle.

L'exposé de ce travail sera divisé en trois parties : la première partie sera consacrée à l'étude de la réaction normale des dérivés organomagnésiens sur les amides déjà énumérées. Dans la deuxième partie nous exposerons tout ce qui concerne l'action anormale de l'iodure de méthylmagnésium sur les diméthylamide et diéthylamide butyriques, en présence d'un halogénure libre. Enfin la troisième partie sera réservée à la description des synthèses que nous avons réalisées des bases normales et anormales.

PREMIÈRE PARTIE

RÉACTION NORMALE DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS AVEC FORMATION DE BASE

Comme on l'a vu dans l'introduction, la réaction observée par Bouveault dans quelques cas particuliers s'est retrouvée dans un certain nombre de condensations :

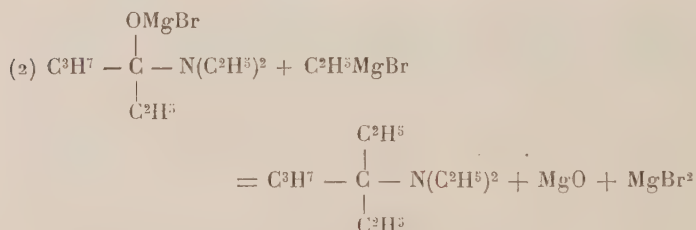


Les recherches que nous avons faites montrent que cette réaction peut vraiment être considérée comme aussi générale que la réaction de Béis (formation de cétones), en ce qui concerne l'action des dérivés organomagnésiens sur les dialcoylamides grasses.

Béis indique qu'avec les amides primaires, les rendements en cétones varient de 25 à 50 o/o ; très faibles pour l'acétamide, ils croissent avec le nombre d'atomes de carbone. On observe la même progression avec les amides N-dialcoylées. La nature des radicaux liés à l'azote n'est pas sans importance, mais le rendement dépend aussi de l'halogénure d'alcoyle qui entre dans la préparation du réactif magnésien. Par exemple, pour les condensations effectuées avec le bromure d'éthylmagnésium, dans l'éther, la réaction cétonique se produit avec 25 o/o de rendement quand on utilise la N-diméthylbutyramide, et 46 o/o avec la diéthylamide butyrique ; au contraire, dans les mêmes conditions, l'iodure de méthylmagnésium réagit très faiblement sur la N-diéthylbutyramide et donne 50 o/o de méthylpropylcétone avec

l'amide N-diméthylbutyrique. Nous avons observé en outre, le fait curieux que l'iodure d'éthylmagnésium réagit à peine sur la N-diéthylpropionamide et pas du tout sur la N-diéthylbutyramide.

L'élévation de la température abaisse d'ordinaire le rendement en cétone, et favorise la formation de base. Il semble donc qu'un premier complexe, formé par l'addition d'une molécule de dérivé organomagnésien sur l'amide, réagisse sur l'excès de réactif pour donner la base. Avec l'amide N-diéthylbutyrique et C^2H^5MgBr , par exemple, nous aurons :



C'est le mécanisme qu'admettent Bouveault et Busch.

Nous avons observé que toutes les amides N-dialcoylées que nous avons étudiées donnent naissance à un dégagement gazeux, plus ou moins important, quand elles réagissent sur un halogénure d'alcoylmagnésium, soit à température ordinaire, soit par chauffage au bain-marie. La N-diéthylformiamide elle-même, quoique Bouveault et Maxim ne l'aient pas signalé, fournit un dégagement gazeux notable quand on la condense avec le bromure d'éthylmagnésium (notons à ce propos que la diéthylformiamide que nous avons préparée, est neutre au tournesol; la réaction acide de ce corps signalée par Bouveault ⁽¹⁾ est due à la présence d'une petite quantité de formiate de diéthylamine, qui subsiste malgré les distillations sur la chaux, et qui disparaît par traitement avec le carbonate de potassium). Le volume du

(¹) *Loc. cit.*, p. 1322.

gaz dégagé augmente d'ordinaire quand on chauffe le produit de la condensation en milieu benzénique ⁽¹⁾. L'analyse complète du gaz dégagé a été faite, par la méthode de M. Lebeau, dans le cas de la réaction en milieu benzénique, de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-diéthylbutyramide : elle a révélé l'existence unique du méthane. D'autre part, nous avons vérifié, pour les condensations effectuées avec le bromure d'éthylmagnésium, qu'il ne se forme pas d'éthylène.

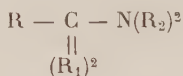
Dans tous les cas que nous avons étudiés, le volume du gaz recueilli paraît sans relation constante avec la quantité de base formée. Nous avons observé le fait général qu'une partie de l'amide se retrouve inaltérée à la fin de la réaction, quel que soit l'excès de dérivé organomagnésien employé ; ceci nous a fait d'abord attribuer le dégagement gazeux produit au cours de la condensation à une énoisation de l'amide par le réactif magnésien ; cette amide énoisée pouvant, soit échapper à toute réaction ultérieure et se retrouver à l'hydrolyse, soit être partiellement transformée en cétone. Le gaz dégagé représenterait ainsi la fraction d'amide qui n'est pas entrée en réaction et une partie plus ou moins grande de la cétone formée.

Cette hypothèse n'est pas contredite par l'examen des volumes gazeux recueillis dans les diverses condensations que nous avons effectuées. Mais on s'explique difficilement la différence qui existerait entre l'action énoisante intense de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthylamide butyrique, et son activité faible vis-à-vis de la diéthylamide butyrique tandis que ces deux amides seraient énoisées par le bromure d'éthylmagnésium dans des proportions à peu près équivalentes. D'autre part, on observe, avec l'iodure d'éthylmagnésium et la N-diéthylbutyramide, que l'absence de toute

(1) Bien entendu, dans l'estimation de tous les volumes gazeux nous avons tenu compte de la dilatation.

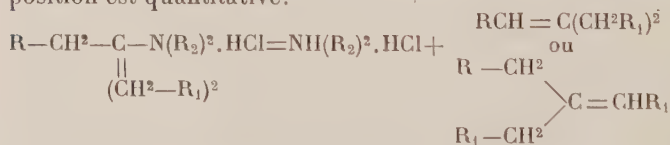
énolisation de l'amide coïnciderait avec l'absence de toute réaction entre les deux corps. Il semble, par suite, qu'il faille plutôt relier le dégagement gazeux à l'aptitude que possède l'amide à réagir sur le dérivé organomagnésien ; mais il n'est pas possible de formuler actuellement une conclusion ferme quant à la cause de ce dégagement gazeux.

Les amines obtenues dans les diverses condensations que nous avons effectuées ont pour formule générale :



Elles possèdent un point d'ébullition très voisin de celui de l'amide $\text{R} - \text{CO} - \text{N}(\text{R}_2)^2$ qui leur donne naissance ; il est donc nécessaire de les séparer par voie chimique de l'amide primitive, soit en les isolant au moyen de l'acide chlorhydrique, soit par transformation en dérivé solide (picrate).

Ces diverses amines tertiaires possèdent une propriété intéressante : leurs chlorhydrates (ou bromhydrates) secs se décomposent, sous l'action de la chaleur, en carbure éthylique et chlorhydrate de l'amine secondaire qui a servi à préparer l'amide. Dans la plupart des cas étudiés, la décomposition est quantitative.



La distillation sèche des sels d'amines tertiaires a été peu étudiée. En revanche, il existe de nombreux travaux sur la désalcoylation, par la chaleur, des sels ou des hydrates d'ammonium quaternaires. On admet d'ordinaire que les sels quaternaires se décomposent de telle sorte que le radical le plus petit est le plus généralement éliminé :



A la suite de recherches approfondies, Von Braun ⁽¹⁾ a classé dans l'ordre suivant les différents alcoyles, d'après la facilité décroissante de leur élimination :

Allyl, benzyl, méthyl, éthyl, propyl, isopropyl.... phényl.

Dans l'action désalcoylante du bromure de cyanogène sur les amines tertiaires, les radicaux organiques se classent dans le même ordre. Pour les hydrates quaternaires, le classement des radicaux que propose le même auteur est différent, sauf pour les termes extrêmes :

Allyl, benzyl, éthyl, propyl, isoamyl, cyclohexyl, méthyl, isobutyl.... phényl.

Pour les sels d'amines tertiaires que nous avons étudiés, nous avons toujours observé le départ du radical le plus lourd, à l'état de carbure éthylénique, ce qui vient probablement de la structure ramifiée de ce radical. On obtient ainsi, à côté de sels de diméthylamine ou de diéthylamine, un carbure éthylénique qui représente la chaîne carbonée de la base tertiaire étudiée et qui peut permettre d'établir sa constitution.

(¹) *Ann. Chem.*, t. CCCLXXXII, pp 3 et suiv. 1911.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU BROMURE ET DE L'IODURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIÉTHYLPROPIONAMIDE

Ces dérivés organomagnésiens agissent sur la diéthylamide propionique suivant les deux processus que nous avons cités déjà :

- 1° Formation de cétone suivant la réaction de Béis ;
- 2° Formation de base tertiaire, dans le cas présent, d'éthyl 3-diéthylamino 3-pentane.

L'amide N-diéthylpropionique a été préparée, comme l'indique Von Braun ⁽¹⁾ par action du chlorure de propionyle sur la diéthylamine ; nous avons opéré dans le benzène, en refroidissant extérieurement à l'aide d'un mélange réfrigérant. Après avoir essoré le chlorhydrate de diéthylamine et distillé le benzène sous pression réduite, il est nécessaire de traiter plusieurs fois le résidu liquide par une solution aqueuse chaude de carbonate de potassium à 25.0/0, en agitant vigoureusement, afin de détruire complètement le chlorhydrate de diéthylamine qui reste dissous dans l'amide. On reprend à l'éther, on sèche sur le carbonate de potassium et on distille l'amide qui bout très bien à 191° ; elle est miscible avec l'eau.

I. — Condensation en milieu étheré avec le bromure d'éthylmagnésium.

Dans le dérivé organomagnésien, préparé avec 18 g. de magnésium, 82 g. de bromure d'éthyle et 150 g. d'éther

(1) *D. Ch. G.*, t. XXXVI, p. 2287 1903.

anhydre (0,6 mol.-g. en admettant un rendement de 80 o/o), on introduit 32 g. d'amide (0,25 mol.-g.) diluée dans son poids d'éther anhydre. L'addition, effectuée à température ordinaire, provoque un dégagement de chaleur qui fait refluer l'éther. On chauffe 6 heures au bain-marie ; il se produit de suite un dégagement gazeux qui cesse au bout de 2 heures environ ; on recueille 2 l. 8 d'éthane.

On décompose par l'eau et on dissout la magnésie au moyen d'acide sulfurique étendu ; la solution éthérée, décantée, est séchée sur du sulfate de sodium, puis on distille l'éther. Les eaux sulfuriques, alcalinisées avec de la soude, sont extraites plusieurs fois à l'éther, et cette deuxième solution éthérée est desséchée sur le carbonate de potassium. Les résidus d'évaporation de ces deux solutions éthérées sont réunis et rectifiés. On obtient ainsi :

1° Une fraction 95°-115° qui, redistillée, donne la diéthylcétone bouillant à 100°-105°, avec un rendement de 25 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre. Nous avons identifié cette cétone par sa semicarbazone fondant à 139° ;

2° Une fraction bouillant de 80° à 95° sous 15 mm. qui est un mélange de base et d'amide primitive ;

5° Enfin une très petite quantité d'une huile jaune, bouillant jusqu'à 130° sous 15 mm., et colorant en violet le perchlorure de fer.

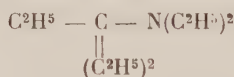
Pour séparer l'amide de la base tertiaire formée, les diverses fractions passant depuis 115° sous pression normale jusqu'à 95° sous 15 mm., sont dissoutes dans l'alcool à 95° et on y verse de l'acide chlorhydrique titré, en présence de tournesol, jusqu'à virage acide. La solution hydroalcoolique est évaporée au bain-marie dans le vide. L'amide est entraînée en partie avec le solvant ; on l'élimine complètement en reprenant à l'éther absolu le résidu resté dans le ballon. Ce résidu, ainsi purifié, cristallise ; il est formé par le chlorhydrate de la base, obtenue avec un rendement de 25 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre.

Quand on sature par le carbonate de potassium le distillat hydroalcoolique, une couche supérieure se sépare, qui contient l'alcool et l'amide; après avoir chassé l'alcool, on réunit le résidu à celui qui provient de l'éther de lavage du chlorhydrate, et on distille : l'amide récupérée bout à 191°.

II. — Condensation en milieu benzénique.

On a employé les mêmes quantités d'amide et de bromure d'éthylmagnésium. Après avoir préparé, comme d'ordinaire, le dérivé organo-magnésien, on l'additionne d'une quantité de benzène égale à celle d'éther anhydre utilisé, et on distille ce dernier solvant au bain-marie. L'amide est alors introduite et réagit en provoquant un vif dégagement gazeux; on a recueilli 3 l. 5 d'éthane. On chauffe 6 heures à reflux et on effectue le traitement comme ci-dessus, ce qui donne 12 o/o de cétone et 33 o/o de base. On isole également un peu de produit supérieur, bouillant jusqu'à 160° sous 15 mm. et colorant le chlorure ferrique.

Ethyl 3-diéthylamino 3-pentane.



Les chlorhydrates cristallisés, obtenus dans les deux condensations précédentes, ont été repris par l'eau et la potasse caustique. La base, extraite à l'éther et séchée sur le carbonate de potassium, forme un liquide très mobile bouillant bien à 81°-82°5 sous 13 mm.

Analyse : Titrage (Virage net au tournesol). Substance : 0,1624; HCl N\10 : 9 cc. 4; poids moléculaire trouvé : 172,7.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,2092; HCl N/10 : 12 cc. 5. Trouvé : N = 8,37.

Combustion. Substance : 0,2621; CO² : 0,7420; H²O : 0,3368.

Trouvé : C = 77,23 ; H = 14,38. Calculé pour $C^{14}H^{23}N = 171,3$; C = 77,12 ; H = 14,71 ; N = 8,18.

Picrate. — Il s'obtient en mélangeant les quantités théoriques d'acide picrique et de base, en solution alcoolique. Il est peu soluble dans l'éther, soluble à froid dans le benzène et l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud. On le fait cristalliser dans ce dernier solvant ; il fond à 96° .

Analyse (Dumas). Substance : 0,1480 ; vol. d'azote : 17 cc. 3 à 11° ; pression corrigée : 754,6. Trouvé : N = 13 96. Calculé pour $C^{17}H^{28}O^7N^4 : 14,0$

Perchlorate. — Il précipite lorsqu'on ajoute à la base la solution concentrée d'acide perchlorique ; on étend d'eau et on essore. Après cristallisation dans l'eau bouillante, le perchlorate se présente en petits cristaux incolores, fondant en se décomposant vers 180° .

Analyse (Dumas). Substance : 0,3063 ; vol. d'azote : 14 cc. 7 à 19° ; pression corrigée : 736,4. Trouvé : N = 5,43. Calculé pour $C^{14}H^{23}NClO^4H : N = 5,15$.

Chloroaurate. — Il précipite immédiatement quand on ajoute la base, en solution chlorhydrique étendue, au chlorure d'or dissous lui-même dans l'eau chlorhydrique. On le fait recristalliser dans l'alcool chlorhydrique dans lequel il est très soluble à chaud ; à froid il se sépare en belles aiguilles soyeuses, jaune d'or, fondant à 138° .

Analyse : Substance : 0,4180 ; poids d'or : 0,1600. Trouvé : Au = 38,28. Calculé pour $AuCl^3.HCl.C^{14}H^{23}N : Au \text{ o/o} = 38,57$.

Le produit supérieur obtenu dans les condensations (2 g. 6 bouillant de 135° à 153° sous 15 mm. à partir de 64 g. d'amide N-diéthylpropionique), rectifié deux fois, fournit un liquide passant de 142° à 148° sous 13 mm., d'homogénéité

douteuse, colorant fortement en violet le perchlorure de fer, et dont il n'a pas été possible d'obtenir une semicarbazone.

Analyse (Dumas). Poids de subst. : 0,2091; vol. d'azote : 13 cm³ 5 à 16⁰⁵; pression corrigée : 738,5. Trouvé : N = 7,39.

Combustion. Poids de subst. : 0,1854; poids de CO₂ : 0,4582; poids de H₂O : 0,1938. Trouvé : C = 64,43; H = 11,70.

Ce corps contient donc une notable proportion d'oxygène. Son point d'ébullition correspond assez bien à celui que posséderait une amide β -cétonique venant de la condensation de deux molécules d'amide N-diéthylpropionique sous l'influence du réactif magnésien, comme dans le cas de la diéthylamide acétique, c'est-à-dire la diéthylamide α -propionylpropionique (N = 8,28; C = 70,94; H = 11,32). La trop faible quantité de produit dont nous disposions ne nous a pas permis d'éclaircir ce point.

III. — Condensation de la diéthylamide propionique avec l'iodure d'éthylmagnésium.

Cette condensation, effectuée au sein de l'éther, ne produit aucun échauffement spontané et, pendant la durée du chauffage consécutif, (6 h.) le dégagement gazeux est très faible. A la décomposition par l'eau, il reste un grand excès de réactif magnésien. Après le traitement usuel, on obtient, à la distillation, une huile bouillant entre 80° et 85° sous 15 mm. Ce liquide est traité par l'acide chlorhydrique normal en milieu alcoolique; la quantité d'acide versé, jusqu'au virage acide, correspond (pour 27 g. d'amide) à 1 g. de base. On a pu également isoler environ 1 g. de cétone par rectification des têtes.

On voit donc que l'iodure d'éthylmagnésium possède, dans le cas présent, une activité très inférieure à celle du bromure d'éthylmagnésium. Nous retrouverons ce même phénomène pour la diéthylamide butyrique.

CHAPITRE II

ACTION DU BROMURE ET DE L'IODURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIÉTHYLBUTYRAMIDE

La N-diéthylbutyramide a été préparée par Hildebrandt⁽¹⁾ qui n'indique pas son point d'ébullition. Nous avons fait agir, comme cet auteur, le chlorure de butyryle sur la diéthylamine, en milieu benzénique. Le traitement ultérieur est effectué comme pour la préparation de la diéthylamide propionique. L'amide obtenue bout à 106° sous 24 mm., à 206° sous pression normale. Elle donne un picrate fondant à 55° qui se dissocie quand on le chauffe en solution alcoolique.

I. — Condensation en milieu étheré avec le bromure d'éthylmagnésium.

Le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 11 g. 8 de magnésium, 50 g. de bromure d'éthyle et 100 g. d'éther absolu, est additionné de 21 g. 4 d'amide N-diéthylbutyrique (0,15 mol. g.) dissoute dans 40 g. d'éther absolu. La condensation se fait sans élévation spontanée de température et le dégagement gazeux commence dès qu'on chauffe; on recueille 2 litres d'éthane. Après un chauffage de 5 à 6 heures à reflux, le produit de la réaction se compose d'une solution étherée homogène, limpide, et d'un amas de gros cristaux incolores au fond du ballon. On décompose par

(1) *Ann. Pth.*, t. LIV, p. 129.

l'eau et la magnésie est dissoute au moyen d'acide acétique. La couche étherée, décantée, est lavée avec une solution de carbonate de potassium à 25 o/o, puis séchée sur le carbonate de potassium; on distille l'éther. Les eaux acétiques, additionnées d'ammoniaque, sont extraites plusieurs fois à l'éther; cette solution étherée, séchée sur le carbonate de potassium et distillée au bain-marie, laisse un résidu qu'on réunit au précédent. On obtient, en rectifiant :

1° Une fraction bouillant de 45° à 90° sous 50 mm. qui, redistillée sous pression normale, fournit l'éthylpropylcétone bouillant à 122°-124° avec un rendement de 45 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre.

2° Une fraction passant entre 100° et 105° sous 22 mm., constituée par un mélange d'amide N-diéthylbutyrique et de base tertiaire. Ces deux produits sont séparés comme on l'a indiqué à propos de la diéthylamide propionique. On retrouve environ 14 o/o d'amide, et le rendement en base est 22 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre.

II. — Condensation en milieu benzénique.

On a utilisé les mêmes proportions d'amide et de bromure d'éthylmagnésium. L'opération est menée comme on l'a décrit déjà pour l'amide N-diéthylpropionique, et le traitement des produits de la réaction est effectué comme pour la condensation précédente. On retrouve encore 10 o/o d'amide; la cétone se forme avec un rendement de 43 o/o et la base avec un rendement de 21 o/o, par rapport à l'amide mise en œuvre, c'est-à-dire sensiblement comme dans l'opération réalisée au sein de l'éther. Ici le dégagement d'éthane a été de 2 l. 5.

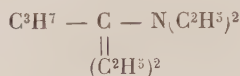
III. — Condensation en milieu benzénique, en présence de bromure d'éthyle libre.

Nous verrons dans la deuxième partie que la présence d'iodure de méthyle, libre dans le milieu, provoque la formation d'une deuxième base qui accompagne la base normale de la condensation. Nous avons vérifié que le bromure d'éthyle n'est pas susceptible de jouer le même rôle.

Le benzène étant ajouté au dérivé organomagnésien (0,5 mol. g.) et l'éther distillé, on introduit le mélange de bromure d'éthyle (0,15 mol. g.) et de diéthylamide butyrique (0,15 mol. g.). La réaction est ici plus vive et le dégagement gazeux plus intense que dans les deux essais précédents, ce qui vient de l'attaque du bromure d'éthylmagnésium par le bromure d'éthyle en présence. Späth ⁽¹⁾ a montré qu'on a, dans ce cas, formation d'un mélange équimoléculaire d'éthylène et d'éthane. En effet, le gaz dégagé dans cette condensation est absorbé en partie par le brome, et nous avons isolé une quantité notable de bromure d'éthylène. Au contraire, la condensation de l'amide avec le bromure d'éthylmagnésium, réalisée en milieu benzénique, en l'absence de bromure d'éthyle, ne dégage pas d'éthylène.

Après le chauffage habituel, on effectue la décomposition et le traitement des produits comme on l'a indiqué plus haut. On retrouve 20 o/o d'amide non transformée et les rendements, calculés par rapport à l'amide mise en œuvre, sont pour la cétone 43 o/o et pour la base 28 o/o. Cette base fournit un picrate, parfaitement homogène, identique à celui que donne la base obtenue en l'absence de bromure d'éthyle libre.

(¹) *M. f. Chem.*, t XXXIV, p. 1965 (1913).

Ethyl 3-diéthylamino 3-hexane.

La base est mise en liberté par la potasse ; l'éther d'extraction chassé, on procède à une nouvelle purification en transformant la base en perchlorate. Celui-ci se forme immédiatement, avec échauffement notable, quand on ajoute à la base une solution concentrée d'acide perchlorique ; on a, d'emblée, un perchlorate très pur dont le point de fusion instantané est 195°. La base est mise en liberté par la soude, avec un rendement quantitatif ; séchée sur le carbonate de potassium, elle bout très bien à 88°-89° sous 10 mm., et à 98° sous 18 mm., c'est-à-dire sensiblement au même point que l'amide primitive ; c'est un liquide mobile, fortement basique, non miscible avec l'alcool à 95°.

Analyses : I. Titrage en retour, virage net au tournesol. Substance : 0,2016 ; HCl N/10 : 11 cm³ 05. Poids moléculaire trouvé : 182,4.

II. Combustion. Substance : 0,2378 ; H₂O : 0,3172 ; CO₂ : 0,6760. Trouvé C = 77,56 ; H = 14,93.

III. Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,2022 ; vol. d'azote : 13 cm³ 9 à 21°. Pression corrigée : 753,8. Trouvé : N = 7,91. Théorie pour C¹²H²⁷N = 185,3 ; C o/o = 77,74 ; H o/o = 14,69 ; N o/o = 7,56.

Picrate. — Il est peu soluble à froid dans l'alcool à 95°, très soluble à chaud ; très soluble dans le benzène à froid, à peu près insoluble dans l'éther ; il fond à 97°.

Analyse (Dumas). Substance : 0,1815 ; vol. d'azote : 21 cm³ 4 à 19°. Pression corrigée : 743,0. Trouvé N = 13,48. Calculé pour C¹⁸H³⁰O⁷N⁴ ; N o/o = 13,53.

Chloroaurate. — Peu soluble dans l'eau chlorhydrique ; cristallise dans l'alcool chlorhydrique en belles aiguilles prismatiques, jaune d'or, fondant à 124°.

Analyse : Poids de subst. : 0,4515 ; Poids d'or : 0,1697 ; Trouvé Au 0/0 = 37,59. Calculé pour $C^{12}H^{27}N.HCl.AuCl^3$: Au 0/0 = 37,54

Chloroplatinate. — Se dépose lentement en solution aqueuse chlorhydrique ; on le fait recristalliser dans l'acide chlorhydrique concentré. Il fond à 175°.

Analyse : Poids de subst. : 0,7146 ; Poids de platine : 0,1770. Trouvé : Pt 0/0 = 24,77. Calculé pour $(C^{12}H^{27}N.HCl)^2.PtCl^4$: Pt 0/0 = 25,01.

Action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'amide N-diéthylbutyrique.

La condensation, effectuée en milieu étheré, dans les conditions habituelles, ne donne lieu à aucun dégagement gazeux. Après 6 heures de chauffage à reflux le traitement habituel montre qu'il reste un très grand excès de réactif magnésien inaltéré. La distillation du produit fournit exclusivement l'amide primitive ; on ne peut caractériser ni cétone, ni base.

L'amide N-diéthylbutyrique ne réagit donc pas sur l'iodure d'éthylmagnésium. Cette différence d'activité entre l'iodure et le bromure d'éthylmagnésium que nous avons déjà rencontrée au chapitre premier, mais moins fortement marquée, est assez surprenante. D'autres auteurs ont cependant observé des faits analogues : Schmidlin ⁽¹⁾ signale plusieurs cas où la réaction est toute différente, suivant qu'on utilise l'iodure ou le bromure de phénylmagnésium ; citons le cas de la β -benzopinacoline qui ne réagit pas avec le bromure de phénylmagnésium, et donne le pentaphényléthanol avec l'iodure de phénylmagnésium. Le p. benzoyltriphénylmé-

(1) *D. ch. G. t.*, XLIII, p. 1137 (1910).

thane (isomère de la β -benzopinacoline) se conduit d'une manière inverse avec ces deux réactifs magnésiens.

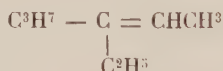
Décomposition sèche du chlorhydrate de l'éthyl 3-diéthylamino 3-hexane.

La base est neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique normal, en présence d'hélianthine. On évapore à sec, au bain-marie, dans le vide ; le résidu cristallisé possède déjà l'odeur de carbure éthylénique. Chauffé au bain métallique entre 140° et 150°, il se décompose complètement ; le carbure éthylénique formé bout bien de 119° à 122° et ne contient pas d'impureté basique.

Le résidu solide qui reste dans le ballon est repris par l'eau et la potasse ; il se sépare une huile qu'on décante et qu'on sèche sur le carbonate de potassium ; elle passe entièrement de 55° à 60°, c'est de la diéthylamine.

Identification du carbure.

Le carbure éthylénique obtenu est l'éthyl 3-hexène 2



Il donne avec un très mauvais rendement un nitrosate fondant vers 85°. Sa constitution a été établie par oxydation permanganique, en milieu sulfurique. Le carbure éthylénique est agité, sur la table à secousses, avec le volume de solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 o/o susceptible de fournir trois atomes d'oxygène pour 1 mol. gr. de carbure additionné de la quantité correspondante d'acide sulfurique. On introduit cette solution oxydante par fractions successives. La décoloration totale du permanganate se produit assez rapi-

dement. On entraîne alors par la vapeur d'eau ; la cétone formée passe dans les premières fractions qu'on sature avec le carbonate de potassium et qu'on extrait à l'éther. Le résidu, obtenu après évaporation de l'éther, traité par le chlorhydrate de semicarbazide et la quantité équivalente de carbonate de potassium, en milieu hydroalcoolique, fournit exclusivement la semicarbazone de l'éthylpropylcétone, fondant à 110°. Un accident survenu ne nous a pas permis d'effectuer la recherche des acides. Mais, comme nous le verrons au cours de ce travail, dans les oxydations permanganiques des carbures éthyléniques, même en solution sulfurique, l'oxydation des cétones formées se produit toujours ; de telle sorte que les sels organiques que l'on isole correspondent à un mélange des acides venant de l'oxydation du carbure, et de ceux qui proviennent de l'oxydation des cétones. L'analyse des sels d'argent ne donne aucun renseignement sur la constitution du carbure et l'identification des cétones est seule significative à ce point de vue.

Masson ⁽¹⁾ a obtenu le même carbure éthylénique à partir du diéthylpropylcarbinol qu'il a déshydraté au moyen de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc. Nous avons vérifié que ce carbure donne un nitrosate fondant vers 85°, mais en quantité si faible que nous n'avons pu l'analyser.

(1) *C. R.*, 1901, t. CXXXII, p. 485.

CHAPITRE III

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIMÉTHYBUTYRAMIDE

Cette amide est signalée par M. Tiffeneau ⁽¹⁾ dans ses recherches sur l'action des chlorures et anhydrides d'acides sur les amines tertiaires $\text{ArCH}_2\text{N}(\text{RR}^4)$. Nous l'avons préparée en faisant arriver un courant de diméthylamine sèche dans une solution toluénique de chlorure de butyryle, refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant. Afin d'éviter une réaction violente, le chlorure est dilué dans 20 fois son poids de toluène sec. Le ballon est protégé de l'humidité par un tube à chlorure de calcium. On effectue le traitement comme on l'a indiqué pour la diéthylamide propionique. L'amide ⁽²⁾ bout à 185°-186° sous pression normale, et à 93° sous 28 mm. M. Tiffeneau indique 186°-196° comme point d'ébullition.

Condensation en milieu éthéré.

On introduit 23 g. d'amide (0,2 mol.-g.) diluée dans son poids d'éther anhydre dans le bromure d'éthylmagnésium (environ 0,5 mol.-g.) préparé à partir de 14,4 g. de magnésium, 65 g. de bromure d'éthyle et 120 g. d'éther anhydre. La condensation produit un léger échauffement; un vif dégagement gazeux commence dès l'addition de l'amide au dérivé organomagnésien et se prolonge pendant une partie du chauff-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4) t. XV, p. 162, 1914.

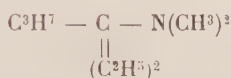
⁽²⁾ Cette amide, ainsi que la diéthylamide butyrique, est soluble dans l'eau en toutes proportions.

fage ultérieur; on recueille 2 l. 3 d'éthane. Après 5 heures d'ébullition au bain-marie, le traitement habituel permet d'isoler les produits suivants :

1° L'éthylpropylcétone qui se forme avec un rendement de 26 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre.

2° L'éthyl 3-diméthylamino 3-hexane, avec un rendement de 33 o/o. On retrouve également un peu d'amide inaltérée.

Ethyl 3-diméthylamino 3-hexane.



Cette base, isolée sous forme de chlorhydrate des autres produits de la réaction, mise en liberté par la potasse et séchée sur le carbonate de potassium, bout très bien à 73°-74° sous 13 mm. C'est un liquide mobile, miscible avec l'alcool à 95°.

Analyses : I. Titrage substance : 0,1702 ; HCl N/10 : 10 cm³ 8. Poids moléculaire trouvé : 157,6.

II. Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1944 ; HCl N/10 : 12 cm³ 4. Trouvé : N = 8,93.

III. Combustion. Substance : 0,2341 ; CO² : 0,6556 ; H²O : 0,3126. Trouvé : C = 76,40 ; H = 14,94, Théorie pour : C¹⁰H²³N = 157,2 ; C o/o = 76,42 ; H = 14,75 ; N = 8,91.

Picrate. — Il se dépose rapidement en solution alcoolique; on le fait cristalliser dans l'alcool à 95° dont il se sépare en belles paillettes fondant à 137°; il est aisément soluble à chaud dans l'alcool et le benzène, peu soluble à froid dans ces solvants et insoluble dans l'éther.

Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,1239 ; Vol. d'azote : 15 cm³ 9 à 17°5; pression corrigée : 739,0. Trouvé N = 14,65. Calculé pour C¹⁶H²⁶O⁷N⁴ : N = 14,51.

Décomposition sèche du chlorhydrate.

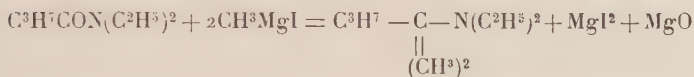
Le chlorhydrate de la base, bien sec, chauffé au bain métallique, se décompose légèrement à 190°, on maintient la température entre 200° et 220°. Le carbure éthylénique obtenu bout à 118°-122°, mais il est souillé d'un peu de produit basique. Après lavage à l'acide chlorhydrique étendu il bout bien à 118°-119°. C'est très probablement l'éthyl 3-hexène 2 qu'on a vu au chapitre précédent. Si l'on reprend le résidu par l'eau et la potasse et qu'on chauffe au bain-marie, la diméthylamine se dégage ; l'huile qui reste est formée surtout de carbure, mélangé de base en trop petite quantité pour qu'on puisse en déterminer la nature.

On voit que la décomposition du chlorhydrate de cette base diméthylée à l'azote se fait moins bien que celle du chlorhydrate de la base N-diéthylée correspondante. On retrouvera plus loin le même phénomène.

CHAPITRE IV

CONDENSATION DE L'AMIDE N-DIÉTHYLBUTYRIQUE AVEC L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diéthylamide butyrique donne naissance à deux bases. L'une d'elles est due à la réaction :



l'autre possède un atome de carbone de plus dans la chaîne carbonée.

L'étude de cette seconde base et de tout ce qui s'y rapporte fera l'objet de la deuxième partie de ce travail. Nous étudierons seulement ici, la réaction normale de l'amide.

I. — Condensation en milieu étheré.

L'iodure de méthylmagnésium (environ 0,75 mol.-g.) préparé à partir de 21 g. 6 de magnésium, 128 g. d'iodure de méthyle et 200 g. d'éther absolu est additionné de 43 g. d'amide N-diéthylbutyrique (0,3 mol.-g.) dissoute dans 60 g. d'éther absolu. Il se produit un faible dégagement de chaleur ; on chauffe de suite à 35°, ce qui détermine un dégagement gazeux régulier qui se prolonge pendant environ 2 heures. On recueille 0 l. 900 de méthane. Après un chauffage de 6 heures, l'hydrolyse manifeste la présence d'un très grand excès de réactif magnésien. On effectue le traitement

décrit lors de la condensation de la même amide avec le bromure d'éthylmagnésium.

On a, d'une part, le résidu de la solution étherée décantée, d'autre part, l'extract étheré des eaux acétiques alcalinisées par l'ammoniaque. Le premier résidu distille entièrement à 103° sous 22 mm., et possède l'odeur de l'amide primitive. Le second résidu bout de 80° à 98° sous 17 mm.; les premières fractions, peu abondantes, possèdent une forte odeur basique. Le rendement en base d'une telle condensation ne dépasse pas 6 o/o, et la méthylpropylcétone ne se forme qu'à l'état de traces; la plus grande partie de l'amide se retrouve inaltérée. On l'isole par le traitement habituel à l'acide chlorhydrique et on la remet en réaction.

Le produit basique, libéré par la soude et isolé est traité par l'acide picrique. Il fournit un picrate peu soluble, qui se dépose en beaux cristaux d'un jaune intense, fondant vers 120°. Le résidu ne cristallise ensuite que fort lentement; il finit par se prendre en une masse solide, jaune pâle, fondant entre 60° et 70°. La purification de ce second picrate est laborieuse; on arrive cependant à séparer un sel jaune pâle, fondant à 76°, très soluble dans l'alcool et le benzène et insoluble dans l'éther, correspondant à la base anormale formée dans la condensation. Nous ne l'étudierons pas ici.

Le premier picrate, qu'il est aisé d'obtenir pur, correspond à la base normale. Il est très caractéristique par sa couleur jaune intense et les cristaux prismatiques, se groupant en houppes, qu'il forme lorsqu'il cristallise au sein de l'alcool. Il est soluble à chaud dans l'alcool et le benzène, peu soluble à froid, et fond à 124°.

Analyse (Dumas) : Poids de substance : 0,1592; vol. d'azote : 19 cm³ 5 à 12°5; pression corrigée : 749,0. Trouvé N = 14,43. Calculé pour C¹⁰H²³N.C⁶H³O⁷N³ : N o/o = 14,50.

II. — Condensation dans l'oxyde de propyle.

On verra, dans la troisième partie, les raisons pour lesquelles nous avons remplacé par l'oxyde de propyle, l'éther ordinaire qui servait à préparer l'iodure de méthylmagnésium. Le seul intérêt que présente cette modification, en ce qui concerne la réaction normale, est d'augmenter notablement le rendement en produit basique. L'oxyde de propyle utilisé a été préparé suivant la méthode de M. Sendrens (¹).

Le dérivé organomagnésien est préparé dans l'oxyde de propyle comme dans l'oxyde d'éthyle, mais à cause du point d'ébullition de l'oxyde de propyle (90°-91°) il est nécessaire de modérer la réaction, sous peine de perdre une quantité importante d'iodure de méthyle. La condensation donne lieu à un dégagement gazeux notable. Après 6 heures de chauffage à reflux, on effectue la décomposition comme d'ordinaire. L'oxyde de propyle est d'abord distillé, puis on obtient des fractions passant de 81° à 91° sous 20 mm., qu'on traite de suite par l'acide chlorhydrique normal en milieu alcoolique. La quantité d'acide versé montre que 55 à 60 o/o de l'amide mise en jeu a été transformée en produit basique. On retrouve quelques grammes de l'amide initiale.

Le produit basique obtenu, soumis à l'action de l'acide picrique, fournit les mêmes picrates que celui qui provient de la condensation dans l'éther et en proportions très variables, suivant les opérations.

III. — Condensation en milieu benzénique.

La condensation dans le benzène permet d'obtenir presque exclusivement la base normale, c'est-à-dire le méthyl 2-diéthylamino 2-pentane.

(¹) *C. R.* 1923, t. CLXXVI, p. 813.

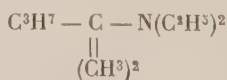
On opère comme on l'a déjà indiqué; après 6 heures de chauffage, on obtient un liquide homogène, rougeâtre, sur lequel on effectue le traitement habituel. Le produit basique isolé, traité par l'acide picrique, fournit le picrate, fondant à 124° de la base normale, à côté d'une faible quantité de picrate à point de fusion mal défini (55°-65°). Le rendement est 28 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre. Il se forme une trace de méthylpropylcétone, et on retrouve en partie l'amide qui n'a pas réagi.

Le volume du méthane dégagé au cours de la condensation est de 2 litres. Ce gaz a été analysé suivant la méthode de M. Lebeau, ainsi qu'on l'a indiqué dans l'introduction.

IV. — Condensation en milieu benzénique avec distillation directe des produits de la réaction.

La condensation a été effectuée exactement dans les conditions de l'essai précédent. Dès que le chauffage est terminé, on distille le produit de la réaction dans le vide, en chauffant au bain d'huile jusqu'à 140°. La rentrée d'air est protégée par une colonne à potasse et une colonne à ponce sulfurique. Le liquide qui distille est refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant; quand il ne passe plus rien, on traite le distillat par l'acide chlorhydrique étendu; la solution chlorhydrique, alcalinisée par la potasse, fournit la base normale, presque avec le même rendement que dans l'essai précédent; cette base donne immédiatement un picrate très pur fondant à 124°. Il n'est pas passé de cétone à la distillation. Du résidu de la distillation, traité par l'eau et l'acide acétique, on extrait un peu d'amide.

Méthyl 2-diéthylamino 2-pentane.



On l'obtient en soumettant à un entraînement à la vapeur d'eau, le mélange du picrate de point de fusion 124° , avec la moitié de son poids de chaux éteinte.

C'est un liquide mobile, bouillant bien à 60° sous 14 mm., à 170° - 173° sous 760 mm.

Analyse : Titrage. Poids de substance : 0,1641 ; HCl N/10 : 10 cm³ 35 ; poids moléculaire trouvé : 158,5. Calculé : 157,2.

Dosage d'azote (Dumas) : Poids de substance : 0,2020 ; vol. d'azote : 16 cm³ 4 à $16^{\circ}5$; pression corrigée : 728. Trouvé : N = 9,17. Calculé 8,91.

Combustion. Poids de substance : 0,2106 ; poids de CO² : 0,5868 ; H²O : 0,2798. Trouvé : C = 76,01 ; H = 14,87. Calculé pour C¹⁰H²³N : C = 76,35 ; H = 14,74.

Chloroplatinate. — Beaux prismes fondant à 207° .

Analyse : Poids de substance : 0,5102 ; poids de platine : 0,1369. Trouvé Pt o/o = 26,83. Calculé pour (C¹⁰H²³N.HCl)² PtCl⁴ : Pt o/o = 26,94.

Chloroaurate. — Belles aiguilles jaune d'or fondant à 82° , très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Analyse : Poids de substance : 0,3069 ; poids d'or : 0,1212. Trouvé : Au o/o = 39,49. Calculé pour C¹⁰H²³N.HCl.AuCl³ : Au o/o = 39,66.

V. — Décomposition sèche du chlorhydrate et du bromhydrate du méthyl 2 diéthylamino 2 pentane.

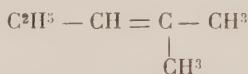
Le chlorhydrate commence à se décomposer vers 190° - 200° . La décomposition, effectuée entre 200° et 215° , fournit un carbure éthylénique bouillant en majeure partie de 66° à 71° , et contenant une trace de produit basique.

La décomposition sèche du bromhydrate est plus facile et commence vers 175° ; on l'effectue entre 190° et 195° . Le car-

bure éthylénique formé bout bien à 66°-70° et ne contient pas trace de base. On a fait un dosage de brome sur l'ensemble du résidu solide de la décomposition, préalablement lavé à l'éther.

Poids du bromhydrate : 0,3232 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 : 21 \text{ cm}^3$. Trouvé : Br 0/0 = 51,93. Calculé pour $\text{HBr.NH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$: Br = 51,86.

Ce résultat montre que la décomposition par la chaleur du bromhydrate de méthyl 2-diéthylamino 2-pentane se fait d'une manière absolument quantitative, en bromhydrate de diéthylamine et méthyl 2-pentène-2 :



Ce carbure fournit des dérivés solides qui ont été identifiés avec ceux que donne le carbure venant de la déshydratation du diméthylpropylcarbinol. L'oxydation a d'ailleurs permis de déterminer la place de la double liaison dans le carbure synthétique.

Le nitrosate a été obtenu suivant les indications de Klings-
tedt (1). Brut, il fond à 115°. Il conduit à une nitrolaniline qui, après cristallisation dans l'alcool, forme des cristaux fondant à 98°, identiques à ceux de la nitrolaniline du carbure synthétique.

VI. — Synthèse du méthyl 2-pentène 2.

Nous avons préparé le méthyl 2-pentanol 2, soit par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le butyrate d'éthyle, soit en condensant le bromure de propylmagnésium avec l'acétone (1). L'alcool a été déshydraté par ébullition prolon-

(1) *D. Ch. G.*, t. LVIII, p. 2363 1925.

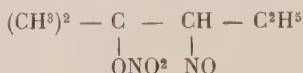
gée avec l'acide sulfurique à 25 o/o, ou par passage de sa vapeur dans un tube contenant un aggloméré de terre d'infusoires, chauffé à 300°. On obtient le même carbure, bouillant de 64° à 68°, quel que soit le mode de déshydratation.

Oxydation.— La constitution du méthyl 2-pentène 2 a été établie par oxydation permanganique en milieu sulfurique. On a employé la quantité de permanganate, en solution aqueuse à 5 o/o, capable de fournir 3 atomes d'oxygène par molécule-gramme de carbure éthylénique. On verse par fractions, en agitant vivement, la solution oxydante sur le carbure contenu dans un ballon. L'oxydation est très rapide, on la modère en refroidissant le ballon dans l'eau. Lorsque la décoloration est totale, on perçoit encore l'odeur du carbure primitif. On entraîne immédiatement à la vapeur d'eau : la cétone formée passe dans les premières fractions qu'on traite par l'acétate de soude et le chlorhydrate de semicarbazide. On isole exclusivement la semicarbazone de l'acétone fondant à 187°.

La recherche des acides s'opère de la façon suivante : le liquide restant, après entraînement de l'acétone par la vapeur d'eau, est neutralisé par la potasse et le précipité essoré. On évapore ensuite complètement à sec au bain-marie, dans le vide, et le résidu est épuisé par l'alcool absolu qui dissout les sels organiques. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris par l'eau, neutralisé exactement avec NO^3H et précipité par le nitrate d'argent. On recueille le précipité et on le fait cristalliser dans l'eau chaude.

Analyse : Poids de substance : 0,2288; poids d'argent : 0,1396; $\text{Ag o/o} = 61,01$. Théorie pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{Ag}$: 59,63; pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag}$: 64,63.

On a donc un mélange d'acide propionique et d'acide acétique, ce dernier provenant de l'oxydation de l'acétone.

Nitrosate du méthyl 2-pentène-2.

Le nitrosate, brut, préparé suivant les indications de Klingstedt, a pour point de fusion 115°-117° (cet auteur avait obtenu un solide fondant, brut, à 85°-100° et, purifié, à 116°). Après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole le point de fusion ne change pas (au bloc Maquenne, par chauffage progressif).

Analyse (Dumas) : Poids de substance : 0,1448 ; vol. d'azote : 20 cm³ 6 à 17° ; pression corrigée : 731,8. Trouvé : N = 16,12. Calculé pour C⁶H¹²O⁴N² : N 0/0 = 15,91.

La nitrolaniline est préparée également d'après la méthode de Klingstedt, mais son point de fusion est différent de celui qu'indique cet auteur (1). Elle forme des prismes fondant à 98° et recristallisant immédiatement en aiguilles dont le point de fusion est élevé de 2°.

Analyse (Dumas) : Poids de substance : 0,1608 ; vol. d'azote : 19 cm³ 4 à 20° ; pression corrigée : 741,4. Trouvé : N = 13,71. Calculé pour C¹²H¹⁸ON² : 13,59.

(1) Klingstedt obtient des aiguilles longues et brillantes fondant à 86°.

CHAPITRE V

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIMÉTHYLBUTYRAMIDE

Ici encore, comme dans la condensation de ce même réactif avec la N-diéthylbutyramide, la réaction a donné naissance à deux bases, dont l'une est la base normale, c'est-à-dire le méthyl 2-diméthylamino 2-pentane, tandis que l'autre possède un CH^2 de plus dans la chaîne carbonée. Nous laisserons pour le moment de côté tout ce qui concerne cette base anormale.

La plupart des condensations ont été effectuées dans l'oxyde de propyle qui permet une action plus énergique du dérivé organomagnésien sur l'amide; nous indiquerons d'abord les résultats obtenus dans une opération faite au sein de l'éther.

I. — Condensation en milieu éthéré.

On a préparé l'iodure de méthylmagnésium (environ 1,1 mol.-g.) avec 31 g. 2 de magnésium, 185 g. d'iodure de méthyle et 350 g. d'éther absolu. On y introduit 50 g. d'amide (0,43 mol.-g.) dissoute dans 75 g. d'éther absolu. Il n'y a pas de réaction appréciable à froid mais, dès qu'on chauffe, il se produit un dégagement gazeux continu qui se prolonge plusieurs heures; on recueille 7 l. 500 de méthane, c'est-à-dire 0,33 mol.-g.

Après 6 heures de chauffage à reflux, on procède à l'hydro-

lyse (il reste un excès important de réactif magnésien) puis au traitement habituel. Le produit principal d'une telle condensation est la méthylpropylcétone qui se forme avec un rendement de 50 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre. Quant au produit basique, composé en majeure partie de base normale, on ne l'obtient qu'avec un rendement de 8 o/o, calculé par rapport à l'amide mise en œuvre. On retrouve un peu d'amide, accompagnée d'un corps bouillant un peu plus haut, insoluble dans l'eau.

II. — Condensation dans l'oxyde de propyle.

Effectuée avec les mêmes proportions de réactif magnésien et d'amide que dans l'essai précédent, la condensation provoque une élévation appréciable de la température et un dégagement gazeux notable. Après 6 heures de chauffage à reflux on applique le traitement habituel.

Le rendement en produits basiques totaux est ici de 18 à 20 o/o, par rapport à l'amide mise en œuvre; il est donc bien plus faible que dans le cas de l'amide N-diéthylbutyrique. On isole un peu de méthylpropylcétone; on retrouve une forte proportion d'amide non transformée, mélangée d'un corps neutre et constituant une fraction bouillant de 80° à 115° sous 15 mm., que nous étudierons plus loin.

Les produits basiques de la réaction, traités par l'acide pierique, fournissent deux picrates possédant sensiblement les mêmes solubilités. Après de nombreuses cristallisations fractionnées dans divers solvants, on est arrivé à séparer quelques décigrammes d'un picrate en très belles aiguilles brillantes, jaune d'or, fondant instantanément à 213°; c'est le picrate de la base normale.

Devant ces difficultés, on s'est contenté de séparer les picrates en deux fractions fondant, l'une au voisinage de 160°, l'autre au voisinage de 185°, dont on régénère sépa-

rément les bases par la méthode habituelle. Le premier picrate fournit une base qui passe à la distillation de 140° à 171° , mais surtout entre 164° et 168° . Le second picrate, fondant vers 185° , donne une base bouillant entre 140° et 165° surtout entre 140° et 150° . On en conclut que la base normale correspond au picrate à point de fusion le plus élevé.

Ces bases, fractionnées un grand nombre de fois, conduisent aux produits suivants : 1^o une fraction 105° - 140° , faible, qui est un mélange de base normale et d'un peu d'oxyde de propyle ; 2^o une fraction 140° - 142° , qui forme le méthyl 2-diméthylamino 2-pentane presque pur ; 3^o des fractions intermédiaires bouillant de 142° à 159° ; 4^o un produit bouillant bien à 163° - 164° , qui est la base anormale, étudiée dans la deuxième partie.

III. — Purification de la base normale par la crésylite.

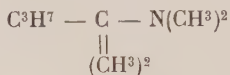
Afin d'achever la purification du méthyl 2-diméthylamino 2-pentane, et dans l'intention de séparer autant que possible le mélange des deux bases, bouillant de 142° à 159° , on a traité séparément par la crésylite, en milieu alcoolique, les différentes fractions pouvant contenir la base normale.

La fraction 140° - 142° fournit un crésylate fondant bien vers 170° . Les autres fractions conduisent à des mélanges dont le crésylate de la base normale peut être séparé à l'état pur ; le crésylate de la base anormale reste dans les eaux mères. On utilise d'abord comme solvant, le benzène sec dans lequel ce dernier crésylate est plus soluble ; on obtient ainsi un sel fondant à 170° . Une cristallisation dans l'acide acétique stabilise le point de fusion à 174° . On a alors de petites aiguilles prismatiques, jaune clair, peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, très solubles à chaud dans ces solvants.

Analyses (Dumas) (1) : Substance : 0,0967 ; vol. d'azote : 12 cm^3 7 à 19° ; pression corrigée : 743. Trouvé : N o/o = 15,01.

(II) Substance : 0,1431 ; vol. d'azote : 19 cm³ à 17° ; pression corrigée 739,7. Trouvé : N 0/0 = 15,24. Théorie pour C⁸H¹⁹N.C⁷H⁵O⁷N³ : N = 15,05.

Méthyl 2-diméthylamino 2-pentane.



Le mélange de crésylate et de potasse caustique est entraîné à la vapeur d'eau ; l'eau d'entraînement, saturée avec le carbonate de potassium, est extraite à l'éther ; la base, distillée sur la baryte caustique, bout bien à 140-142°. Cette base a été signalée récemment par Velghe ⁽¹⁾ qui indique 138-139° comme point d'ébullition.

Analyses : Titrage (I) (au tournesol). Substance : 0,1383 ; HCl N/10 : 10 cm³ 65 ; poids moléculaire trouvé 129,9.

(II) Substance : 0,1457 ; HCl N/10 : 11 cm³ 05 ; poids moléculaire trouvé : 131,8. Calculé : 129,2.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1427 ; HCl N/10 : 10 cm³ 9. Trouvé : N = 10,71.

Combustion. Substance : 0,1976 ; CO² : 0,5404 ; H²O : 0,2663. Trouvé : C = 74,60 ; H = 15,08. Théorie pour C⁸H¹⁹N : C = 74,33 ; H = 14,82 ; N = 10,84.

Picrate. — Le picrate obtenu à partir de la base pure, après recristallisation dans l'alcool méthylique, fond instantanément à 207° ; une nouvelle cristallisation n'a pas permis d'obtenir le point de fusion 213°, obtenu par cristallisations répétées du mélange initial des deux picrates. D'autre part, les aiguilles, d'abord très brillantes, se ternissent rapidement ; il est possible qu'une faible trace d'acide picrique de solubilités très voisines, abaisse légèrement le point de fusion.

(¹) *Bull. Ac. roy. Belge* (5), t. XI, p. 301 (1925).

Analyse (Dumas). Substance : 0,1350 ; vol. d'azote : 18 cm³ 4 à 19° ; pression corrigée : 748,6. Trouvé : N = 15,70. Théorie pour C⁸H¹⁹N.C⁶H⁸O⁷N³ : N o/o = 15,64.

Chloroaurate. — Belles aiguilles jaune d'or, fondant à 103°.

Analyse : Poids de substance : 0,4736 ; poids d'or : 0,2002. Trouvé : Au o/o = 42,27. Calculé pour AuCl³.HCl.C⁸H¹⁹N : Au o/o = 42,03.

Chloroplatinate. — Recristallise dans l'alcool chlorhydrique en belles aiguilles prismatiques ne fondant pas encore à 250° (Velghe indique 230° comme point de décomposition).

Analyse : Poids de substance : 0,4322 ; poids de platine : 0,1258. Trouvé : Pt o/o = 29,11. Calculé pour (C⁸H¹⁹N.HCl)³PtCl⁴ : Pt o/o = 29,20.

IV. — Décomposition sèche du chlorhydrate et du bromhydrate.

A 210°-215°, le chlorhydrate se décompose très faiblement et dégage une odeur basique. On régénère la base et on la transforme en bromhydrate, dans l'espoir d'avoir une décomposition plus facile ; celle-ci est, en effet, assez régulière vers 215°, mais le produit volatil qui distille possède une odeur basique très désagréable. La quantité trop faible de matière dont nous disposons ne nous a pas permis d'identifier les produits de la décomposition.

V. — Etude de la fraction 80°-115°/13 mm.

La fraction bouillant de 80° à 115° sous 13 mm., obtenue dans les condensations effectuées au sein de l'oxyde de propyle, a d'abord été traité par l'eau qui dissout l'amide dimé-

thylbutyrique; la presque totalité du produit passé en solution bout à 89° sous 18 mm. Le produit resté insoluble, bout de 100° à 118° sous 18 mm. Après trois rectifications la principale portion bout assez bien de 114° à 118° sous 18 mm. Elle réduit fortement le permanganate de potassium et décolore lentement le brome en solution chloroformique; elle est mélangée d'une petite quantité d'un corps azoté (environ 2 o/o d'azote).

Combustion. Substance : 0,2906 ; CO² : 0,7516 ; H²O : 0,3096. Trouvé : C = 70,56 ; H = 11,92 : Théorie pour C¹⁰H²⁰O² : C = 69,77 ; H = 11,63.

Nous pensons avoir affaire au méthyl 4-nonanol 4-one 6, venant de la condensation de deux molécules de méthylpropylcétone. Ce corps qui a été préparé par MM. Grignard et Fluchaire ⁽¹⁾ par action du butylate bromomagnésien sur la méthylpropylcétone, bout à 110° sous 15 mm.

Lorsqu'on chauffe à reflux le liquide de point d'ébullition 114°-118° sous 18 mm., avec une solution aqueuse de potasse, il se dédouble presque complètement en deux molécules de méthylpropylcétone, bouillant entre 100° et 106°, qu'on a caractérisée par sa semicarbone. D'autre part, l'action d'une solution étendue d'acide sulfurique le transforme aisément à chaud en un liquide bouillant de 95° à 100° sous 20 mm., qui est vraisemblablement le méthyl 4-nonène 4-one 6, dont le point d'ébullition ⁽²⁾ est 90° sous 14 mm.

⁽¹⁾ *Annales de Chimie*, 1928, t. IX, p. 29.

⁽²⁾ GRIGNARD et FLUCHAIRE, *loc. cit.*

CHAPITRE VI

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYL-MAGNÉSIUM SUR LA N-DIÉTHYLPÉLARGONAMIDE

La diéthylamide pélargonique n'était pas connue. Nous l'avons préparée, suivant la méthode habituelle, avec un rendement de 80 o/o, à partir du chlorure de pélargonyle et de la diéthylamine. L'opération a été effectuée en milieu benzénique, en refroidissant à l'aide d'un mélange réfrigérant. On essore le chlorhydrate de diéthylamine et on distille le solvant; comme l'amide est insoluble dans l'eau, un simple lavage à l'eau la débarrasse complètement du chlorhydrate de diéthylamine. Elle bout à 167°-169° sous 16 mm., et forme un liquide un peu visqueux, d'odeur agréable.

Analyses : Combustion. Substance : 0,2604; CO^2 : 0,6998; H^2O : 0,3564. Trouvé : C = 73,3; H = 13,07.

Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,2720. Vol. d'azote : 15 cm^3 8 à 13°5. Pression corrigée : 740,6. Trouvé : N = 6,74. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{27}\text{ON}$: C = 73,2; H = 12,68; N = 6,57.

I. — Condensation en milieu éthéré.

On introduit 42 g. d'amide (0,2 mol.-g.) diluée dans 50 g. d'éther anhydre dans le bromure d'éthylmagnésium (environ 0,5 mol.-g.) préparé à partir de 14 g. 4 de magnésium, 66 g. de bromure d'éthyle et 120 g. d'éther absolu. La condensation se fait sans réaction apparente et sans dégagement gazeux appréciable. Après un chauffage de 6 heures au bain-

marie, la décomposition du complexe magnésien et le traitement des produits sont effectués suivant la technique déjà décrite. On obtient ainsi, après deux rectifications :

1° Une importante fraction, bouillant de 125° à 130° sous 28 mm., qui est l'éthyl octylcétone, formée avec un rendement de 53 o/o par rapport à l'amide mise en œuvre ;

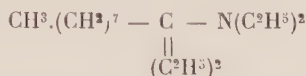
2° Une fraction plus faible, passant de 160° à 175° sous 24 mm. qui est un mélange d'amide pélargonique et de base tertiaire. La séparation de ces deux corps se fait par l'acide chlorhydrique titré, en présence d'alcool, comme on l'a déjà vu. On retrouve ainsi 20 o/o d'amide pélargonique et l'acide chlorhydrique versé correspond à un rendement de 12 o/o en base, par rapport à l'amide mise en œuvre.

II. — Condensation en milieu benzénique.

On a employé ici 16 g. 8 de magnésium, 77 g. de bromure d'éthyle et 150 g. d'éther anhydre. Après avoir ajouté au dérivé organomagnésien 150 g. de benzène sec et distillé l'éther au bain-marie, on introduit 42 g. d'amide diluée dans 40 g. de benzène sec. La réaction est vive et il se dégage de l'éthane, environ 1 l. 700. Après 6 heures de chauffage, en effectuant le traitement habituel, on retrouve encore 20 o/o de l'amide primitive. Le rendement en éthyl octylcétone est de 25 o/o et la base normale de la réaction, c'est-à-dire l'éthyl 3-diéthylamino 3-undécane, est obtenue avec 43 o/o de rendement par rapport à l'amide mise en œuvre.

L'éthyl octylcétone avait été préparée déjà par Mannich (1) qui en a fait la semicarbazone, fondant à 89°. La cétone produite dans la condensation a été caractérisée par ce même dérivé.

(1) *D. ch. G.*, t. XXXVI, p. 2552, 1903.

Ethyl 3-diéthylamino 3-undécane.

Cette base, régénérée du chlorhydrate, est un liquide assez visqueux, d'odeur faiblement basique, non miscible avec l'alcool à 95°. Elle bout à 161°-163° sous 15 mm. C'est une base faible qui se titre mal au tournesol.

Analyses : Titrage. Poids de substance : 0,2133 ; HCl N/10 : 8 cm³ 1. Poids moléculaire trouvé : 263,3. Calculé pour C¹⁷H³⁷N = 255,4.

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,3047 ; vol. d'azote : 15 cm³ à 17°. Pression corrigée : 741,8. Trouvé : N = 5,65.

Combustion. Poids de substance : 0,2268 ; Poids de CO² : 0,6622 ; H²O : 0,2975. Trouvé : C = 79,65 ; H = 14,68. Calculé pour C¹⁷H³⁷N : C = 79,91 ; H = 14,60 ; N = 5,48.

Picrate. — En milieu alcoolique, par évaporation lente du solvant, on a formation d'une huile épaisse qui cristallise lentement. On fait recristalliser le picrate dans l'alcool étendu, en agitant et refroidissant énergiquement, il fond à 57° ; il est très soluble à froid dans l'acétone, le benzène, l'alcool, assez soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

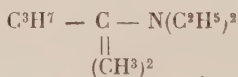
Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,1782 ; Vol. d'azote : 18,8 à 17°. Pression corrigée : 741,3. Trouvé N o/o : 12,11. Calculé pour C¹⁷H³⁷N.C⁶H³O⁷N³ : N = 11,57.

Il n'a pas été possible d'obtenir à l'état cristallisé le chloroaurate et le chloroplatinate de l'éthyl 3-diéthylamino 3-undécane.

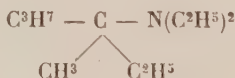
DEUXIÈME PARTIE

RÉACTION ANORMALE DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LES N-DIALCOYLBUTYRAMIDES

On a vu dans la première partie que l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diéthylamide butyrique donne lieu à la formation de deux bases. L'une d'elles, de formule brute $C^{10}H^{23}N$, dont le picrate fond à 124° , est le méthyl 2-diéthylamino 2-pentane :



provenant de la fixation de deux radicaux méthyle sur le carbonyle de l'amide. L'autre base dont, jusqu'ici, nous avons seulement décrit le picrate fondant à 76° , a pour formule brute $C^{11}H^{25}N$. Les recherches que nous allons exposer maintenant ont établi que cette base est le méthyl 3-diéthylamino 3-hexane :



et résulte, par suite, de la fixation, sur le carbonyle de l'amide, d'un radical éthyle et d'un radical méthyle.

Quelle est l'origine de ce radical éthyle dans un tel milieu réactionnel ? On a d'abord supposé qu'il était emprunté au milieu lui-même et qu'il pouvait être fourni par l'oxyde d'éthyle solvant de l'iodure de méthylmagnésium. Si l'oxyde

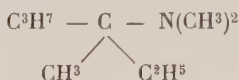
d'éthyle jouait un tel rôle dans la formation de la base $C^{11}H^{25}N$, le dérivé organomagnésien préparé dans un éther-oxyde différent, l'oxyde de propyle par exemple, devait conduire à un produit basique différent, de formule probable $C^{12}H^{27}N$. L'expérience a montré qu'il n'en est rien : les condensations de l'amide N-diéthylbutyrique avec l'iodure de magnésium méthyle, réalisées au sein de l'oxyde de propyle, ont donné naissance aux deux mêmes bases $C^{10}H^{23}N$ et $C^{11}H^{25}N$. Le rendement est notablement augmenté, à cause de l'élévation de la température, mais les proportions relatives des deux bases sont très variables suivant les condensations. L'hypothèse d'une intervention de l'éther-oxyde qui sert à préparer l'iodure de méthylmagnésium est donc absolument à rejeter.

L'hypothèse, envisagée ensuite, d'un échange entre l'un des radicaux éthyle du groupe diéthylamino de l'amide et un radical méthyle provenant du méthyliodure de magnésium est également sans valeur. Comme les deux bases $C^{10}H^{23}N$ et $C^{11}H^{25}N$ sont l'une et l'autre diéthylées à l'azote, une telle permutation des radicaux devrait permettre de retrouver le

groupe méthyl-éthylamino $N \begin{array}{c} \swarrow CH^3 \\ \searrow C^2H^5 \end{array}$ soit dans l'amide récu-

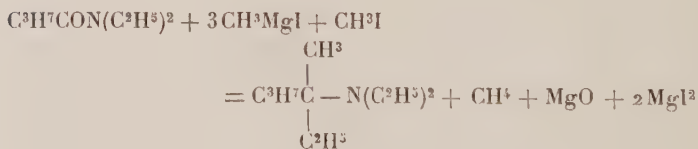
pérée, soit dans le mélange de bases et d'amide correspondant aux picrates résiduels à points de fusion mal définis. Nous avons alors traité systématiquement par l'acide bromhydrique en tube scellé tous les produits liquides, obtenus dans une réaction effectuée au sein de l'oxyde de propyle, qui ne donnent pas de dérivés cristallisés définis. Les résultats de ces hydratations ont toujours mis en évidence le groupement $N(C^2H^5)_2$. D'ailleurs la N-diméthylbutyramide, réagissant sur l'iodure de méthylmagnésium, fournit également un mélange de deux bases différant entre elles par un CH^2 ;

l'une est le méthyl 2-diméthylamino 2-pentane, décrit dans la première partie, l'autre répond à la formule :



et résulte donc aussi de la fixation d'un groupe éthyle et d'un groupe méthyle sur le carbonyle de l'amide primitive.

Qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre des deux N-dialcoylbutyramides étudiées, l'expérience a montré que la formation de la base anormale dans les condensations avec l'iodure de méthylmagnésium est due à la présence d'iodure de méthyle libre dans le milieu réactionnel. On comprend alors aisément qu'une condensation de la N-diéthylbutyramide avec l'iodure de méthylmagnésium, réalisée au sein du benzène bouillant, fournisse exclusivement la base normale $\text{C}^{10}\text{H}^{23}\text{N}$, ainsi qu'on l'a vu dans la première partie, puisque l'iodure de méthyle qui pouvait être en excès, se trouve dans ces conditions complètement éliminé lorsqu'on distille l'oxyde d'éthyle. En outre, une telle condensation dans le benzène, effectuée en présence d'une molécule d'iodure de méthyle, fournit, avec un bon rendement, la base anormale $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{N}$ presque pure, avec dégagement d'une molécule de méthane :



CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS ET DÉRIVÉS DE LA BASE $C^{11}H^{25}N$

On prépare l'iodure de méthylmagnésium (environ 0,35 mol.-g.) avec 10 g. 3 de magnésium, 61 g. d'iodure de méthyle et 100 g. d'éther absolu. Puis on y ajoute 120 g. de benzènesec et on distille l'éther au bain-marie. On introduit alors, à température ordinaire, dans le dérivé organomagnésien, un mélange de 20 g. d'amide N-diéthylbutyrique (0,14 mol.-g.) 20 g. d'iodure de méthyle (0,14 mol.-g.) et 30 g. de benzène. Il ne se produit aucune réaction appréciable. Si on chauffe progressivement, un dégagement gazeux se déclare, vers 40°, et se prolonge pendant environ 3 heures. Le volume du gaz dégagé, en tenant compte de la dilatation est de 1800 à 1900 cm³ (Théorie d'après le rendement en base 1 l. 900). Après 4 heures de chauffage à reflux, le liquide est séparé en deux couches, une couche inférieure colorée en brun-rouge, et une mince couche incolore surnageante.

A la décomposition par l'eau, on observe un faible dégagement gazeux, correspondant à un léger excès de réactif organomagnésien. La magnésie est dissoute à l'aide d'acide acétique. La solution benzénique fournit une très petite quantité de méthylpropylcétone et 4 g. d'amide récupérée bouillant de 195° à 205°. De la solution acétique, alcalinisée avec la quantité d'ammoniaque nécessaire et extraite plusieurs fois à l'éther, on retire 14 g. d'un liquide bouillant de 85° à 92° sous 26 mm. C'est la base $C^{11}H^{25}N$ qui s'obtient

avec un rendement de 60 o/o, par rapport à l'amide mise en œuvre ; elle contient, ainsi qu'on le verra plus loin, une petite quantité de base $C^{10}H^{23}N$.

Le gaz dégagé a été analysé ⁽¹⁾ suivant la méthode de M. Lebeau ; il est composé exclusivement de carbures saturés, soit 88 o/o de méthane et 12 o/o d'éthane. L'éthane provient de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'iodure de méthyle, action lente mais appréciable en solution benzénique à l'ébullition, ainsi que nous l'avons vérifié dans un essai séparé ; Spät ⁽²⁾ a obtenu également de l'éthane pur dans une telle réaction effectuée sans solvant.

Une condensation de l'amide avec l'iodure de méthylmagnésium et l'iodure de méthyle, effectuée dans le toluène bouillant, fournit à peu de chose près le même rendement en base anormale. D'autre part, l'emploi d'un large excès de réactif magnésien n'a pas permis d'augmenter le rendement.

Nous avons vérifié, par distillation directe des produits de la réaction avant toute hydrolyse, que la base $C^{11}H^{25}N$ se trouve à l'état libre dans le mélange réactionnel et non pas sous forme de complexe magnésien. En opérant comme il a été indiqué au cours de la première partie, on a obtenu la base $C^{11}H^{25}N$ avec un rendement presque égal à celui de l'opération précédente.

II

Purification de la base $C^{11}H^{25}N$ par l'acide perchlorique.

Quand on libère la base d'une quantité assez importante de picrate fondant à 76°, on constate que son point d'ébullition est mal défini. Elle commence à distiller à 185° et la plus

⁽¹⁾ Cette analyse, ainsi que celle du gaz dégagé dans la réaction normale a été effectuée au laboratoire de M. le professeur Jolibois, qui a bien voulu l'autoriser, par M. Pierre Montagne auquel nous adressons ici nos bien vifs remerciements.

⁽²⁾ *Mon. f. Chem.*, t. XXXIV, pp. 1965-2014, 1913.

grande partie passe de 187° à 194° avec ascension lente de la température. Cette base, traitée par l'acide perchlorique, fournit un perchlorate fondant, brut, vers 140° . Deux cristallisations dans l'eau bouillante élèvent le point de fusion instantanée à 154° (Bloc Maquenne).

Le perchlorate se présente en belles aiguilles aisément solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, très solubles à chaud dans ce solvant.

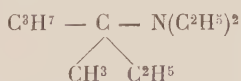
Dosages de chlore :

1^o Poids de substance : 0,2033; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 7 cm^3 6. Trouvé : $\text{Cl } 0,0 = 13,25$.

2^o Poids de substance : 0,2400; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 8 cm^3 8. Trouvé : $\text{Cl} = 13,05$. Théorie pour : $\text{C}^{14}\text{H}^{25}\text{N}.\text{ClO}^4\text{H}$: $\text{Cl } 0/0 = 13,05$.

Le produit basique qui reste (combiné à l'acide perchlorique) dans les eaux-mères de la préparation du perchlorate, est régénéré par addition de soude caustique. Son point d'ébullition est compris entre 172° et 183° . Traité par l'acide picrique, il donne une petite quantité du picrate de la base $\text{C}^{10}\text{H}^{23}\text{N}$, fondant à 124° . On voit donc que la transformation en picrate est un moyen de purification très insuffisant pour la base $\text{C}^{14}\text{H}^{25}\text{N}$.

Méthyl 3-diéthylamino 3-hexane.



La base brute $\text{C}^{14}\text{H}^{25}\text{N}$, bouillant de 85° à 92° sous 26 mm., obtenue suivant la méthode exposée plus haut, soumise à plusieurs rectifications sous pression normale, fournit les fractions suivantes (pour 60 g. de produit initial).

1 ^o	170 ^o -180 ^o .	. . .	4 g.
2 ^o	180 ^o -185 ^o .	. . .	3 g. 5
3 ^o	185 ^o -190 ^o .	. . .	13 g.
4 ^o	190 ^o -195 ^o .	. . .	35 g.

La première portion, traitée par l'acide picrique, donne le picrate, fondant à 124° , de la base $C^{10}H^{23}N$. Les autres fractions ont été transformées en perchlorate. On recueille 69 g. de perchlorate fondant entre 140° et 145° . Ce perchlorate, après purification par cristallisation dans l'eau, fond à 154° ; il est additionné de lessive de soude à 36° B. qui le dissout sans échauffement : la base est libérée quantitativement. On reprend par l'éther et on sèche sur le carbonate de potassium. La base bout très bien à 84° sous 20 mm. et, sous pression ordinaire, entièrement entre 191° et 194° . Elle n'est pas miscible avec l'alcool à 95° .

Analyses : I. Titrage (en retour avec l'héliantine). Substance : 0,1181 ; HCl N/10 : 7,0. Poids moléculaire trouvé : 168,7.

II. Dosage d'azote (Kjeldahl). Poids de substance : 0,1572 ; HCl N/10 : 8 cm³ g. Trouvé : N = 7,93.

III. Combustion. Poids de substance : 0,1672 ; poids de CO² : 0,4736 ; poids de H²O : 0,2223. Trouvé : C 0/0 = 77,27 ; H = 14,94. Calculé pour : $C^{11}H^{23}N$ = 171,2 ; C = 77,14 ; H = 14,72 ; N = 8,18.

Picrate. — Le picrate cristallise lentement dans l'alcool à 95° en beaux cristaux transparents, fondant à 78° - 79° . Mélangé avec 15 o/o de picrate fondant à 124° (base $C^{10}H^{23}N$), son point de fusion n'est pas abaissé et le liquide de fusion est limpide. Avec 50 o/o de picrate 124° , le point de fusion est abaissé de 4 degrés, et la gouttelette liquide est trouble. Il est donc impossible de prendre le point de fusion du picrate pour critérium de pureté de la base $C^{11}H^{25}N$.

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,1572 ; volume d'azote : 19 cm³ 3 à 16° . Pression corrigée : 746,5 ; N = 14,25. Théorie pour $C^{11}H^{28}N^4O^7$: N 0/0 = 14,00.

Chloroaurate. — Après cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré, il se présente en paillettes brillantes, jaune d'or, très solubles dans l'alcool et fondant à 84° .

Analyse : Poids de substance : 0,4501 ; poids d'or : 0,1735 ; Au o/o = 38,55. Calculé pour $\text{AuCl}^3.\text{HCl C}^{11}\text{H}^{25}\text{N}$: Au o/o = 38,57.

Chloroplatinate. — On le fait cristalliser dans l'acide acétique additionné d'une goutte d'eau, en refroidissant. Il fond en se décomposant vers 195° .

Analyse : Poids de substance : 0,2319 ; poids de platine : 0,0595. Pt o/o = 25,66. Théorie pour $(\text{C}^{11}\text{H}^{25}\text{N}.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$: Pt o/o = 25,95.

L'amide récupérée des diverses condensations, distillée sous pression normale, bout à 205° .

Combustion. Poids de substance : 0,2188 ; poids de CO^2 : 0,5411 ; poids de H^2O : 0,2388. Trouvé : C = 67,42 ; H = 12,13. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{ON}$: C = 67,13 ; H = 11,89.

Elle contient une très petite quantité d'un corps neutre bouillant sensiblement au même point et qui se sépare lorsqu'on ajoute à l'amide une grande quantité d'eau. La proportion trop faible de ce produit n'a pas permis de l'identifier ; il est permis de penser qu'on se trouve en présence du cétol, venant de la condensation de deux molécules de méthylpropylcétone, qu'on a caractérisé dans les réactions de l'iodure de méthylmagnésium avec la diméthylamide butyrique.

III

Nous résumerons ici les essais qui nous ont permis de rejeter complètement l'hypothèse d'un échange de radicaux qui aurait expliqué la formation de la base anormale.

L'hydratation de l'amide, récupérée d'une condensation effectuée dans l'oxyde de propyle, a été réalisée par chauffage, en tube scellé à 150° , avec l'acide bromhydrique à 48 o/o. L'amine secondaire résultant, isolée sous forme de bromhy-

drate, est uniquement de la diéthylamine (dosages de brome dans le bromhydrate).

D'autre part, les produits basiques formés dans la même condensation ont été traités par l'acide picrique. Après avoir séparé les deux picrates fondant à 124° et à 76°, tous les résidus de cristallisation ont été repris par la soude. Le liquide obtenu, composé d'amide et de bases, a été chauffé en tube scellé à 150° avec de l'acide bromhydrique. Dans ces conditions, tandis que l'amide est hydrolysée, les bases sont dédoublées en bromure tertiaire et bromhydrate d'amine secondaire. L'analyse du bromhydrate d'amine secondaire formé montre qu'il est exclusivement composé avec la diéthylamine.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DE LA BASE $C^{11}H^{23}N$

La constitution de la base a été établie par la décomposition sèche de son chlorhydrate.

On neutralise 34 g. de la base par l'acide chlorhydrique dilué, en présence de tournesol, et on évapore la solution à sec, en chauffant au bain-marie dans le vide; le résidu cristallise. Chauffé, il commence à se décomposer vers 165° ; la décomposition a été effectuée entre 175° et 185° . Le carbure distille lentement; on obtient la quantité théorique (19 g.) à condition de triturer de temps en temps le résidu solide et de calorifuger le ballon.

Le carbure obtenu n'a pas de réaction basique; distillé sur un peu de chlorure de calcium, il bout en presque totalité de 93° à 97° ; il a été séparé en deux fractions, l'une de 11 g., bouillant de $93^{\circ}5$ à $95^{\circ}5$, sur laquelle on a fait l'oxydation; l'autre de 6 g. 5, bouillant de $95^{\circ}5$ à 97° , sur laquelle on a fait les mesures d'indices de réfraction et de densité et qui a servi ensuite à préparer les dérivés solides.

Le résidu solide de chlorhydrate, resté dans le ballon, est dissous dans l'eau, on agite avec un peu d'éther pour enlever toute trace de carbure. En l'additionnant de lessive de soude, on constate qu'il ne se forme aucun produit volatil; la base, mise en liberté, bout entièrement de 57° à 59° , c'est la diéthylamine. On en transforme une partie en chlorhydrate dans lequel on dose le chlore par la méthode de Volhard.

- I. Substance : 6,4045; $NO^3Ag\ N/10$: $36\text{ cm}^3\ 8$; $Cl\ 0/0 = 32,26$;
- II. Substance : 0,2800; $NO^3Ag\ N/10$: $25\text{ cm}^3\ 6$; $Cl\ 0/0 = 32,19$.

III. Substance : 0,2519 ; NO_3Ag N/10 : 22 cm^3 9 ; Cl 0/0 = 32,24. Calculé pour $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2.\text{HCl}$: Cl 0/0 = 32,36 ; pour $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CH}_3).\text{HCl}$: Cl 0/0 = 37,11.

Ces résultats analytiques établissent de façon certaine que la base $\text{C}^{14}\text{H}^{25}\text{N}$ porte à l'azote deux radicaux éthyliques.

Etude du carbure.

L'analyse du carbure, son point d'ébullition (93^0 - 97^0), et la mesure de sa densité de vapeur par la méthode de Meyer, montrent que nous avons affaire à un heptène.

Combustion. Substance : 0,1289 ; CO_2 : 0,4025 ; H_2O : 0,1697. Trouvé : C = 85,19 ; H = 14,73. Calculé pour C^7H^{14} : C = 85,63 ; H = 14,38.

Densité de vapeur. Substance : 0,0659 ; Volume : 15 cm^3 9 à 18^0 5. Pression barométrique 766,3 à 22 0 5. Poids moléculaire, trouvé : 103 ; calculé : 98.

Nous donnerons plus loin les mesures d'indices de réfraction et de densité effectuées sur la fraction 95^0 5- 97^0 . Sur cette même fraction nous avons préparé le nitrosate suivant la technique de Klingstedt déjà indiquée. Pour 2 g. 1 de carbure, on a employé 6 cm^3 2 d'acide acétique, 4 cm^3 8 de nitrite d'amyle et 3 cm^3 4 d'acide nitrique. La précipitation commence avant la fin de l'addition de l'acide nitrique ; on laisse en contact 3 heures avant d'essorer. On obtient 1 g. 5 de produit fondant vers 90^0 ; une nouvelle précipitation fournit 0 g. 7 fondant vers 70^0 .

Le nitrosate ainsi obtenu est très soluble dans le benzène, l'acétone, peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'éther. Des essais de purification n'ayant pas donné de résultats satisfaisants on a transformé en nitrolaniline la totalité du produit, en suivant les indications de Klingstedt. On chauffe 5 minutes, vers 80^0 , un mélange de 1 g. 5 de nitrosate avec

1 g. 6 d'aniline et 6 g. d'alcool à 96° ; la solution brune est alors versée dans un excès d'eau froide : il se forme une huile brune qui se solidifie peu à peu. On opère la purification comme l'indique Klingstedt ⁽¹⁾ : transformation en chlorhydrate, insoluble dans l'éther, décoloration au charbon de la solution aqueuse de ce chlorhydrate, puis précipitation de la base par l'ammoniaque. On obtient ainsi un corps blanc (0 g. 5) qui, après une cristallisation dans l'alcool étendu, donne de beaux cristaux prismatiques, très caractéristiques, fondant à 118°-120°. Par évaporation à l'air, les eaux-mères laissent déposer une petite quantité de cristaux informes fondant entre 80° et 90°.

Oxydation du carbure. — 11 g. de carbure ont été oxydés avec 21 g. 2 de permanganate de potassium en solution aqueuse à 5 o/o, additionnée de 21 g. 3 d'acide sulfurique à 92 o/o, ces quantités correspondant à 3 atomes d'oxygène. L'oxydation se fait rapidement, avec un léger échauffement. Quand la décoloration est totale, on entraîne à la vapeur d'eau 50 cm³ de liquide, dans lesquels on recherche la cétone suivant la technique déjà décrite. On isole ainsi une semicarbazone fondant, brute, entre 90° et 95° et dont une cristallisation dans l'eau alcoolisée élève le point de fusion à 98°-99° ; deux nouvelles cristallisations dans le benzène fournissent de jolies paillettes brillantes fondant à 103°-104°, qu'on a identifiées avec la semicarbazone de la *méthylpropylcétone* qui possède le même aspect et les mêmes solubilités. On a obtenu en outre, en petite quantité, des cristaux fondant vers 155° qui correspondent, comme on le verra plus loin, à la semicarbazone d'une cétone-alcool formée par l'oxydation incomplète du carbure.

Les eaux d'entraînement, saturées par le carbonate de potassium et extraites à l'éther, ont été réunies aux eaux non

⁽¹⁾ WALLACH emploie le même mode de purification [*Ann. Chem.*, t. CCXLI, p. 290, 1887].

entraînées; on en retire, par la technique déjà décrite, les sels des acides organiques formés pendant l'oxydation.

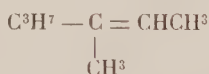
On les transforme en sels d'argent qui, repris par l'eau bouillante, cristallisent en deux fractions successives qu'on analyse séparément.

I. Substance : 0,4511; poids d'argent : 0,2814; trouvé : Ag 0/0 = 62,38.

II. Substance : 0,0997; poids d'argent : 0,0609; trouvé : Ag 0/0 = 61,08. Calculé pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag}$: 64,67; pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{Ag}$: 59,67.

Ici encore l'acide acétique provenant de la coupure du carbure à l'endroit de la double liaison, est accompagné d'un mélange d'acides formés par l'oxydation partielle de la méthylpropylcétone; cette cétone peut fournir, suivant le sens de la coupure, une molécule d'acide acétique et une molécule d'acide propionique (règle de Popoff), ou bien de l'acide butyrique; on a vraisemblablement un mélange de ces trois sels.

La formation de méthylpropylcétone dans l'oxydation montre que le carbure issu de la décomposition sèche du chlorhydrate de la base $\text{C}^{11}\text{H}^{25}\text{N}$ est le méthyl 3-hexène 2 :



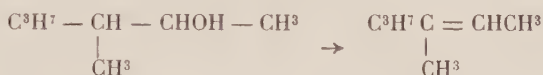
L'étude du méthyl 3-hexène 2 synthétique que nous allons exposer maintenant, et l'identification des nitrolanilines correspondant aux deux carbures, confirment cette constitution.

Nous pouvons donc conclure ici que la base $\text{C}^{11}\text{H}^{25}\text{N}$ est le méthyl 3-diéthylamino 3-hexane.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DU MÉTHYL 3-HEXÈNE 2

La déshydratation du méthyl 3-hexanol 2 devait nous conduire presque sûrement à ce carbure :



Le méthyl 3-hexanol 2 a déjà été isolé par Bjelouss (¹), dans la réduction par l'hydrogène, en présence de noir de platine, du méthyl 4-hexène 3-ol 5. Nous l'avons préparé en faisant agir l'aldéhyde acétique, sur le dérivé magnésien du bromure d'amylo secondaire $\text{C}^3\text{H}^7\text{CHBrCH}^3$.

I

L'alcool amylique secondaire a été lui-même obtenu en condensant l'aldéhyde acétique avec le bromure de propylmagnésium, suivant la méthode de Wood et Scarf (²) qui indiquent un rendement de 76 o/o. En réalité, ce rendement n'est obtenu que si l'on prépare le bromure de propylmagnésium avec les précautions recommandées par M. Leroide (³), c'est-à-dire en évitant de faire bouillir l'éther; sinon, la quantité insuffisante de dérivé organomagnésien provoque la formation de nombreux produits secondaires,

(¹) *Central Blatt.*, 1912, I, p. 1097.

(²) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. XLII, p. 13, 1923.

(³) *Annales de chimie* (9), t. XVI, p. 359, 1921.

venant de la réduction et de la condensation de l'aldéhyde acétique.

Le bromure d'amyne secondaire s'obtient en distillant très lentement l'alcool amylique secondaire avec 10 fois son poids d'acide bromhydrique à 48 o/o. Il bout à 116°-117°.

II

Le dérivé magnésien du bromure d'amyne secondaire a été préparé avec les mêmes précautions que le bromure de propylmagnésium. La condensation avec l'aldéhyde acétique a été effectuée entre — 5° et — 10°, en agitant vivement. Après l'hydrolyse en l'absence d'acide, on entraîne à la vapeur l'alcool formé. Le produit obtenu ne bout pas bien ; après plusieurs rectifications on isole une fraction 145°-153°, correspondant à l'alcool secondaire cherché, qu'on purifie par transformation en éther acétique. L'éther acétique, rectifié plusieurs fois, bout entre 165° et 168° (Bjelouss indique 84°-87° sous 45 mm.). La saponification de ce dernier produit, réalisée par action de la potasse alcoolique à l'ébullition, pendant 12 heures permet d'isoler le méthyl 3-hexanol-2, bouillant bien à 151°-152°.

III

La vapeur de cet alcool, passant sur un aggloméré de terre d'infusoires, chauffé entre 260° et 300°, se déshydrate complètement. Le carbure obtenu bout en majeure partie de 93° à 97°. Le point d'ébullition monte à la fin jusqu'à 100°. Nous donnerons plus loin la densité du carbure et son indice de réfraction.

Nous disposions d'une trop faible quantité de carbure pour faire une oxydation ; nous en avons préparé seulement le nitrosate et la nitrolaniline.

Le nitrosate, préparé sur 4 g. de carbure, donne 1 g. 4 de

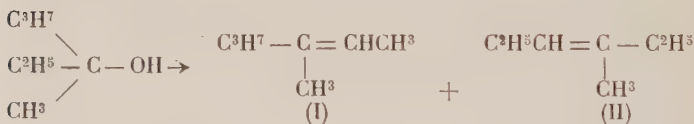
produit fondant de 88° à 92° , qu'on transforme en nitrolaniline.

La nitrolaniline, purifiée comme on l'a indiqué plus haut, se présente en prismes caractéristiques fondant à 120° - 121° , identiques à ceux que donne la nitrolaniline du méthyl 3-hexène 2, obtenu dans la décomposition sèche du chlorhydrate de la base $C^{14}H^{25}N$. Une petite quantité de cristaux mal définis, fondant entre 80° et 90° , qu'on n'arrive pas à purifier, se retrouve également ici.

CHAPITRE IV

Les difficultés de la préparation du méthyl 3-hexanol 2 nous ont conduit à comparer le carbure à identifier à celui que fournit la déshydratation du méthyl-éthyl-propyl-carbinol, d'accès beaucoup plus facile. On obtient cet alcool avec un bon rendement, soit en condensant le bromure de propylmagnésium avec la méthyléthylcétone, soit par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la propyléthylcétone.

Le carbure, obtenu par passage de la vapeur de l'alcool sur la terre d'infusoires, entre 200° et 220°, bout de 93° à 98°. L'oxydation montre qu'il est composé d'un mélange des deux carbures prévus par la théorie :



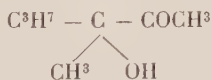
Oxydation. — A 16 g. de carbure, on ajoute peu à peu une solution aqueuse de permanganate à 5 o o, contenant 31 g. de ce dernier corps et 31 g. d'acide sulfurique à 92 o/o. Ces quantités correspondent à 3 atomes d'oxygène par molécule-gramme de carbure; l'oxydation est très rapide. Quand elle est terminée, le traitement déjà décrit conduit à un extrait étheré qu'on distille. On sépare les 3 fractions suivantes : 1° avant 80°; 2° de 80° à 130°; 3° de 130° à 168°. Chacune de ces fractions est traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, en milieu hydroalcoolique, en présence de la quantité correspondante de carbonate de potassium.

La première fraction fournit une semicarbazone fondant

vers 120° qui, après cristallisation dans le benzène, puis dans l'alcool à 95°, fond à 141°. On l'identifie avec la méthyléthylcétone-semicarbazone fondant à 145°-146° (point de fusion du mélange 141°-144°). La deuxième fraction conduit à une semicarbazone fondant entre 92° et 98°; une cristallisation dans le benzène la transforme en paillettes brillantes, fondant à 104°-106°, identiques à la méthylpropylcétone-semicarbazone, fondant à 108°-109° (point de fusion du mélange 106°-108°).

On trouve environ 1 partie de méthyléthylcétone pour 3 parties de méthylpropylcétone. Si l'oxydation de ces deux cétones par le permanganate se fait avec la même vitesse, on peut en conclure que la déshydratation du méthyléthylpropylcarbinol conduit à une partie de méthyl 3-hexène 3 (carbure II) pour trois parties de méthyl 3-hexène 2 (carbure I).

La fraction (3) bouillant de 130° à 168° donne également une semicarbazone, qui fond entre 150° et 160° et qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, forme de petits cristaux rassemblés en demi-sphères, fondant bien à 162°-163°. Cette semicarbazone est identique à celle qu'on a trouvée, en petite quantité, fondant vers 155°, dans l'oxydation du carbure dérivé de la base $C^{14}H^{25}N$. Elle correspond, comme le montre l'analyse, à une cétone alcool, formée dans l'oxydation incomplète du carbure I, de formule probable :

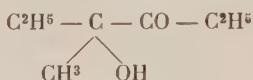


Dosage d'azote (Dumas) : Poids de substance : 0,1115; vol. d'azote : 22 cm³ à 15°5. Pression corrigée : 742,4. Trouvé N o/o = 22,81. Calculé pour $C^8H^{16}O^2N^3$: N o/o = 22,57.

Favorsky ⁽¹⁾ et Mme Zalessky-Kibardine ont obtenu, dans la déshydratation du méthyl 2-éthyl 2-butanol 1, un carbure

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t XXXVII, p. 1233, 1925.

de transposition qui se trouve être le méthyl 3-hexène 3 (carbure II). L'oxydation de ce carbure leur a permis d'isoler une semicarbazone fondant à 229°, correspondant au céto-alcool de constitution probable :



Recherche des acides. — Les sels de potassium des acides organiques formés dans l'oxydation, ont été transformés en sels d'argent.

Analyse : Poids de substance : 0,5810; poids d'argent : 0,3586. Trouvé : Ag o/o = 61,72. Théorie pour $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag}$: 64,67; pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{Ag}$: 59,67; pour $\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}^2\text{Ag}$: 55,38.

L'oxydation des deux carbures conduirait à un mélange d'acide acétique (3 parties) et d'acide propionique (1 partie) contenant 63,42 o/o d'argent. L'oxydation des cétones peut donner, suivant le sens de la coupure, de l'acide acétique, de l'acide propionique, et de l'acide butyrique; on a donc affaire à un mélange des sels d'argent de ces trois acides.

Dérivés solides du mélange des carbures.

Quoiqu'on ait affaire ici à un mélange de deux carbures, on n'a pu isoler à l'état de pureté que la nitrolaniline fondant à 122°, obtenue avec les deux carbures déjà étudiées. C'est un corps sternutatoire; à l'état de chlorhydrate, il irrite la peau et provoque les larmes. Cette nitrolaniline, commune aux trois carbures, correspond au méthyl 3-hexène 2 et possède la formule suivante :



Analyse (Dumas) : Poids de substance : 0,1770 ; vol. d'azote : 20 cm³ 5 à 2205 ; pression corrigée : 733,9. Trouvé N 0/0 = 12,92. Calculé pour C¹³H²⁰ON² : N = 12,72.

On a obtenu également ici, dans les eaux-mères de cristallisation, un autre produit cristallin, en faible quantité, fondant mal entre 80° et 90°, qu'on n'est pas arrivé à purifier de façon satisfaisante, malgré de nombreuses cristallisations fractionnées, et que, par suite, on n'a pas analysé. Nous ne pensons pas que ce corps corresponde à la nitrolaniline du méthyl 3-hexène 3 (carbure II) puisqu'elle s'obtient également avec les trois carbures que nous avons étudiés, dont les deux premiers sont pratiquement homogènes.

Nous avons mesuré la densité et l'indice de réfraction des divers carbures que nous avons préparés. Nous donnons, dans le tableau suivant, l'ensemble de nos résultats ; nous y introduisons les mesures effectuées par Sokoloff ⁽¹⁾ sur le carbure qui prend naissance dans l'action du zinc et de l'iodure de méthyle sur l'éthylpropylcétone, qu'il considère comme l'un ou l'autre des deux carbures isomères I et II.

	$d_4^{22,5}$	$n_{22,8}^{\alpha}$	$n_{22,8}^D$	$n_{22,8}^{\gamma}$
A Carbure dérivé de la base bouillant de 95° à 97°	0,71379	1,40808	1,41070	1,42259
B Méthyl 3-hexène 2 de l'alcool secondaire . .	0,71229	1,40589	1,40804	1,41975
C Carbure { fract. 93°-95°5	0,71169	1,40739	1,40992	1,42192
dérivé { fract. 95°5-98°	0,71561	1,40828	1,41091	1,42258
du { ensemble du				
méthyl- { carbure . .	0,71329			
éthyl- {				
propyl- {				
carbinol {				

Résultats de Sokoloff :

$$d_4^{20} = 0,71827 \quad n_{\alpha}^{20} = 1,40894 \quad n_D^{20} = 1,41135 \quad n_{\gamma}^{20} = 1,42286$$

(1) *J. f. prakt. Ch.* (2), t. XXXIX, p. 435.

CHAPITRE V

RÉACTION ANORMALE DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIMÉTHYLBUTYRAMIDE

L'iodure de méthylmagnésium réagissant, au sein de l'oxyde de propyle, sur la N-diméthylbutyramide, donne naissance à deux bases. L'une d'elles est le méthyl 2 — diméthylamino 2 — pentane étudié dans la première partie. L'autre, qui possède un CH^2 de plus dans la chaîne carbonée, est le méthyl 3-diméthylamino 3-hexane. Le fait que la réaction anormale se produit sur une amide substituée à l'azote par deux radicaux méthyles, écarte absolument l'hypothèse d'un échange de radicaux.

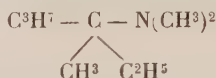
Ici encore, la formation de la base anormale est due à la présence d'iodure de méthyle libre. Mais les conditions opératoires qui permettent d'obtenir, à partir de la N-diéthylbutyramide, la base anormale $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{N}$, presque exclusivement ne s'appliquent pas avec le même succès à la N-diméthylbutyramide; la formation de la base normale n'est pas évitée ni même sensiblement diminuée. On se trouve donc en face des difficultés de séparation dont nous avons déjà parlé.

On a vu dans la première partie que la séparation des deux bases sous forme de picrates a échoué. La distillation fractionnée a fourni un produit bouillant à $163-164^\circ$, qui est la base anormale de la condensation. L'analyse montre que cette base contient encore une trace d'amide, quoique les produits basiques aient été isolés par le traitement habituel à l'acide chlorhydrique. On la transforme en picrate qui,

brut, fond à 152°. Après une cristallisation dans l'alcool, il se présente en paillettes brillantes fondant à 153°-154°.

Analyse (Dumas). Substance : 0,1319; vol. d'azote : 17 cm³ 7; T = 17°; pression corrigée : 743,6. Trouvé : N = 15,46. Calculé pour C¹⁵H²⁴O⁷N⁴ : N = 15,05

Méthyl 3-diméthylamino 3-hexane.



La base, régénérée du picrate, distillée plusieurs fois sur la baryte caustique, bout bien à 161°-163°.

Analyses. Titrage (au tournesol). I) Substance : 0,1255; HCl N/10 : 8 cm³ 9. Poids moléculaire trouvé : 141,0.

II) substance : 0,1462; HCl N/10 : 10 cm³ 1. Poids moléculaire trouvé : 144,7. Calculé : 143,2.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1886; HCl N/10 : 13 cm³ 6. Trouvé N = 10,10.

Combustion. Substance : 0,1969; CO² : 0,5456; H²O : 0,2603. Trouvé C = 75,59; H = 14,80. Calculé pour C⁹H²¹N : C = 75,44; H = 14,85; N = 9,78.

Chloroaurate. Peu soluble dans l'eau chlorhydrique; on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré : il fond à 122°.

Analyse : Poids de substance : 0,2231; poids d'or : 0,0913. Trouvé : Au o/o = 40,92. Calculé pour Au. Cl³.HCl. C⁹H²¹N : Au o/o = 40,89

Chloroplatinate : noircit sans fondre à 230°.

Analyse : Substance : 0,7558; poids de platine : 0,2113. Trouvé : Pt o/o = 27,96. Calculé pour (C⁹H²¹N.HCl)²PtCl⁴ : Pt o/o = 28,03

Le chlorhydrate du méthyl 3-diméthylamino 3-hexane commence à se décomposer au-dessus de 200°. A 230° le carbure éthylénique distille peu à peu, doué d'une odeur basique très désagréable. Nous disposions d'une trop faible quantité de matière pour étudier les produits obtenus.

CHAPITRE VI

MÉCANISME DE LA RÉACTION ANORMALE DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR UNE N-DIALCOYLBUTYRAMIDE

Ainsi donc, d'après les résultats exposés dans les chapitres qui précèdent, l'iodure de méthyle, libre dans le milieu, réagit sur l'amide N-dialcoylbutyrique en présence d'iodure de méthylmagnésium pour fixer un radical éthyle sur le carbonyle de l'amide. Tout se passe apparemment comme si l'iodure de méthyle réagissait sur la base normale, à l'état de complexe magnésien, pour ajouter à sa chaîne carbonée un groupe méthyle supplémentaire. Nous avons ainsi été amenée tout d'abord à supposer la formation préalable d'un complexe magnésien, correspondant à la base normale, ayant la formule suivante :



que l'iodure de méthyle transformerait en base anormale, avec élimination d'iodure de magnésium.

Les conséquences d'une telle hypothèse sont contredites par un certain nombre de faits : 1° l'absence de corrélation entre le dégagement gazeux et le rendement en base dans la réaction normale ; 2° l'existence des bases normale et anormale à l'état libre, dans le milieu, et non sous forme de complexe magnésien, avant toute hydrolyse ; 3° la nécessité, pour avoir presque uniquement la réaction anormale, d'introduire l'iodure de méthyle en même temps que l'amide dans

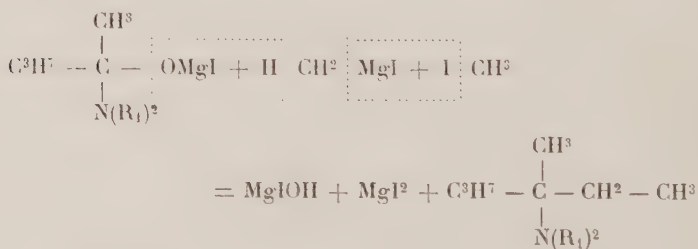
le réactif magnésien ; enfin 4^o l'impossibilité d'isoler aucun composé défini correspondant à l'action de l'iode, l'iodure d'allyle, l'anhydride acétique sur le complexe (1) dont nous avons envisagé l'existence.

Il faut donc rechercher une autre explication qui n'apparaît pas clairement. Il semble bien qu'ici, comme pour la base normale, le premier stade de la réaction soit la fixation d'une molécule d'iodure de méthylmagnésium sur le carbonyle de l'amide :



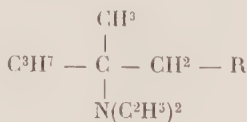
En effet, le produit cétonique isolé dans la réaction anormale contient exclusivement la méthylpropylcétone.

Sur le complexe (2) se fixe ensuite le radical CH^2CH^3 formé, suivant un mécanisme que nous ne pouvons encore expliquer, par l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodure de méthylmagnésium. Le schéma suivant représenterait, sans l'expliquer, la réaction anormale :

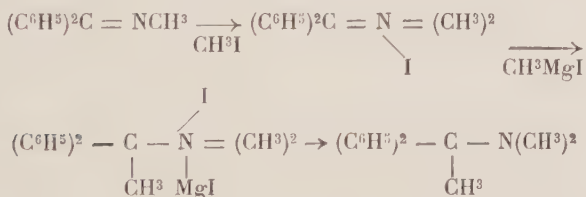


L'expérience montre que l'iodure de méthyle n'est pas le seul halogénure susceptible de jouer un tel rôle. On verra, dans les chapitres qui suivent, que l'iodure ou le bromure de butyle et le chlorure de benzyle, en présence d'iodure de méthylmagnésium, réagissent comme l'iodure de méthyle

sur la N-diéthylbutyramide, pour donner les bases de formule générale :



Nous ne croyons pas qu'un tel phénomène ait jamais été signalé. M. Sommelet a observé récemment, dans une condensation magnésienne ⁽¹⁾, une action de l'iodure de méthyle libre dans le milieu réactionnel. Il fit agir l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylimine de la benzophénone, dans l'intention d'obtenir le méthylamino 1-diphényl 1-1 éthane mais il se forma, d'emblée, en petite quantité, l'amine tertiaire diméthylée. En opérant en présence d'une molécule d'iodure de méthyle libre, la même amine se forme avec un bon rendement. Voici le schéma qu'adopte M. Sommelet pour expliquer ce phénomène :



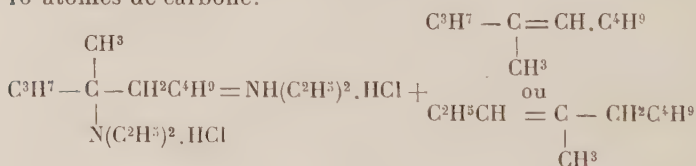
Il y a bien ici fixation d'un groupe méthyle supplémentaire, mais par un processus tout différent du nôtre ; l'azote passe de l'état trivalent à l'état pentavalent, puis la réaction d'addition sur la double liaison s'effectue. Il n'y a pas soudure de deux radicaux comme dans les cas que nous avons étudiés.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. XXXIX, p. 1097.

CHAPITRE VII

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIÉTHYLBUTYRAMIDE EN PRÉSENCE D'IODURE OU DE BROMURE DE BUTYLE NORMAL

L'iodure ou le bromure de butyle normal réagit sur un mélange d'amide N-diéthylbutyrique et d'iodure de méthylmagnésium, pour donner, en quantités équivalentes, le méthyl 2-diéthylamino 2-pentane et le méthyl 4-diéthylamino 4-nonane. Le poids moléculaire de cette dernière base est établi par l'analyse de son chloroaurate ; d'autre part, la décomposition sèche de son chlorhydrate conduit à du chlorhydrate de diéthylamine et à un carbure éthylénique à 10 atomes de carbone.



Nous avons déterminé le poids moléculaire de ce carbure par la mesure de sa densité de vapeur.

Condensation en présence d'iodure de butyle.

On a utilisé les mêmes proportions d'amide et d'iodure de méthylmagnésium que pour la préparation du méthyl 3-diéthylamino 3-hexane. On a introduit le mélange d'amide (1 mol.-g) et d'iodure de butyle (1 mol.-g.), additionné de

son volume de benzène sec dans le dérivé organomagnésien en solution benzénique. Après 6 heures de chauffage à reflux, on effectue le traitement habituel, en séparant les produits basiques par l'acide chlorhydrique, en présence d'un indicateur coloré.

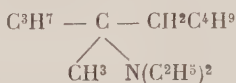
La solution benzénique contient une petite quantité d'iodure de butyle qui n'a pas réagi, et un peu d'amide N-diéthylbutyrique. Le produit basique bout de 185° à 240° sous pression normale. On le sépare aisément en deux bases, par rectifications fractionnées. L'une est la base normale de la condensation avec l'iodure de méthylmagnésium, c'est-à-dire le méthyl 2-diéthylamino 2-pentane, qu'on caractérise par son picrate fondant à 124° ; l'autre base bout à $132-133^{\circ}$ sous 23 mm. Le rendement en produits basiques est de 50 o/o par rapport à l'amide mise en jeu. Il ne se forme pas trace de méthyl 3-diéthylamino 3-hexane.

Dans la plupart des condensations effectuées en présence d'iodure de butyle, après avoir décomposé par l'eau et dissous la magnésie par l'acide acétique ou sulfurique, on obtient à la décantation une troisième couche liquide, de densité intermédiaire entre celles des eaux acides et de la solution éthérobenzénique. Cette couche intermédiaire, colorée en brun, contient la presque totalité des produits basiques formés, sous forme d'iodhydrates, semble-t-il. Si on la traite par un excès d'eau, elle s'y dissout en partie, et le liquide insoluble, très mobile, fortement coloré, se sépare, à la distillation, en benzène et une trace d'huile brune, non basique; on ne trouve pas d'iodure de butyle. La solution aqueuse, traitée par la potasse caustique et épuisée à l'éther, fournit un mélange basique bouillant de 160° à 240° . Si, après avoir extrait la base, on recherche l'iode et la magnésie dans le résidu, on y trouve l'iode en grande quantité et la magnésie en proportion beaucoup plus faible, mais appréciable.

Les condensations, effectuées en présence de bromure de

butyle, donnent des résultats analogues ; les bases formées se trouvent également dans une couche aqueuse intermédiaire, sous forme d'iodhydrates, accompagnées d'un peu de solvant. Signalons aussi que les produits neutres de la réaction contiennent de l'iodure de butyle formé par un échange des halogènes au cours de la réaction.

Méthyl 4-diéthylamino 4-nonane.



La base butylée, obtenue dans ces diverses condensations, bout très bien à 128°-129° sous 20 mm., ou 132° sous 24 mm. C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur basique, non miscible avec l'alcool à 95°.

Analyses : Titrage (au tournesol en retour). Poids de substance : 0,1600 ; HCl N/10 : 7 cm³ 15 ; poids moléculaire trouvé : 214,7. Calculé : 213,3.

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,1861 ; vol. d'azote : 10,8 ; T = 20° ; pression corrigée : 742,4. Trouvé : N = 6,60.

Combustion. Poids de substance : 0,1631 ; CO² : 0,4709 ; H²O : 0,2152. Trouvé : C = 78,77 ; H = 14,77. Théorie pour C¹⁴H³¹N : C = 78,80 ; H = 14,65 ; N = 6,57.

Picrate. — Cristallise rapidement, par évaporation de sa solution alcoolique ; il est très soluble dans tous les solvants, sauf l'éther, la ligroïne et l'eau ; on le fait cristalliser dans l'alcool étendu, en refroidissant dans la glace ; il fond à 78°-79°.

Analyse (Dumas) : Poids de substance : 0,1435 ; vol. d'azote : 15 cm³ 9 ; T = 10° ; pression corrigée : 745,7. Trouvé : N = 13,11. Théorie pour C²⁰H³⁴N¹O⁷ : N = 12,67.

Chloroaurate. — Il se dépose d'abord sous forme d'une huile épaisse qui se solidifie peu à peu. On le fait cristalliser deux fois dans l'alcool chlorhydrique, il fond alors à 54°.

Analyse : Poids de substance : 0,5526 ; poids d'or : 0,1964.
Trouvé : Au o/o = 35,54. Calculé pour $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{C}^{14}\text{H}^{31}\text{N}$:
Au o/o = 35,64.

Décomposition sèche du chlorhydrate.

Le chlorhydrate du méthyl 4-diéthylamino 4-nonane commence à se décomposer vers 170° . On opère à 190° pour permettre au carbure éthylénique de distiller. La décomposition est très régulière, il passe un produit neutre mobile qui, redistillé sur le chlorure de calcium, bout à 161° - 164° . C'est le méthyl 4-nonène 4, ou le méthyl 4-nonène 3, ou un mélange de ces deux carbures.

Le résidu de la décomposition, traité par l'eau et la soude, fournit une huile composée surtout de diéthylamine, avec une trace de base primitive.

Densité de vapeur du carbure. Poids de substance : 0,0573 ; vol. : 9,9 ; $T = 23^\circ$; pression barométrique : 763,8 à 25° . Trouvé : P. M. = 142,4. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20} = 140,2$.

Ces résultats confirment la constitution que nous avons indiquée pour la base.

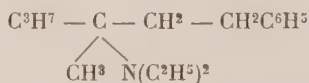
CHAPITRE VIII

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-DIÉTHYLBUTYRAMIDE EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE BENZYLE

Le chlorure de benzyle réagissant, en même temps que l'iodure de méthylmagnésium sur la diéthylamide butyrique, provoque la formation de deux bases :

1^o le méthyl 2-diéthylamino 2-pentane, caractérisé par son picrate fondant à 124° ;

2^o le phényl 1-méthyl 3-diéthylamino 3-hexane.



Le rendement en base benzylée est faible, en milieu benzénique ; dans le toluène, il atteint 20 o/o pour la base normale et 30 o/o pour la base benzylée (calculé par rapport à l'amide mise en œuvre). La formation de bases s'accompagne d'une réaction vive du chlorure de benzyle sur le dérivé organomagnésien, donnant naissance à l'éthylbenzène et au dibenzyle, et sur laquelle nous reviendrons plus loin.

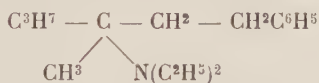
Condensation en milieu toluénique.

On prépare l'iodure de méthylmagnésium (environ 0,6 mol.-g.) avec 18 g. de magnésium, 107 g. d'iodure de méthyle et 200 g. d'éther absolu. On ajoute 200 g. de toluène

sec et, après repos, on siphonne le réactif magnésien pour le débarrasser des traces de métal inattaqué. Puis le solvant est distillé jusqu'au moment où un thermomètre plongé dans la vapeur, marque 90°. On effectue alors, lentement, la condensation avec un mélange de 25 g. d'amide (0,175 mol.-g.), 22 g. de chlorure de benzyle (0,175 mol.-g.) et 50 g. de toluène. Une vive réaction se déclare, avec dégagement gazeux et formation d'un abondant précipité blanc. On chauffe ensuite progressivement au bain d'huile jusqu'à 120° (température du bain). Après 6 heures de chauffage, on décompose par l'eau et l'acide acétique.

La solution éthero-toluénique fournit environ 5 g. d'éthylbenzène bouillant à 130°-137°, puis 3 g. 2 de dibenzyle avec 1 g. de produits intermédiaires. Les produits extraits de la solution acétique se composent de 5 g. de base normale, 11 g. 5 de base bouillant à 160°-185° sous 19 mm. et 3 g. de fractions intermédiaires (amide).

Phényl 1-méthyl 3-diéthylamino 3-hexane.



Le produit basique bouillant de 158° à 163° sous 10 mm., obtenu par rectifications fractionnées, contient une trace de dibenzyle qu'on élimine en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique étendu et épuisant à l'éther la solution aqueuse. La base, mise en liberté par la potasse, bout alors très bien à 163° sous 10 mm. C'est un liquide visqueux, jaunissant rapidement, insoluble dans l'eau.

Analyses : (I) Titrage (au tournesol en retour). Substance : 0,1676 ; HCl N/10 : 6 cm³ 7. Poids moléculaire trouvé : 250,1. Calculé pour C¹⁷H²⁹N : 247,3.

(II) Dumas. Substance : 0,2346 ; vol. d'azote : 12 cm³ 6. T = 13° ; pression corrigée : 734,8. Trouvé : N = 5,90.

(III) Combustion. Substance : 0,2051 ; CO² : 0,6207 ; H²O : 0,2177. Trouvé : C = 82,56 ; H = 11,88. Calculé pour C¹⁷H²⁹N : C = 82,52 ; H = 11,82 ; N = 5,66.

Picrate. — Cristallise lentement de sa solution alcoolique. Il est insoluble dans l'éther, assez soluble à froid dans l'alcool méthylique, le benzène, l'éther acétique, très soluble à chaud dans ces solvants. On le fait cristalliser dans l'alcool éthylique dans lequel il est peu soluble à froid. Il fond à 99⁰.

Analyse (Dumas). Substance : 0,1372 ; vol. d'azote : 14 cm³ 3 T = 19⁰5 ; pression corrigée : 752,8. Trouvé : N 0/0 = 12,05. Calculé pour C²³H³²O⁷N⁴ : N = 11,77.

Chloroaurate. — Il se dépose d'abord sous forme d'une huile qui se solidifie peu à peu. On le fait cristalliser dans l'alcool chlorhydrique, au sein duquel il se sépare en petites aiguilles jaune d'or, fondant à 101⁰.

Analyse : Poids de substance : 0,4089 ; poids d'or : 0,1371. Trouvé : Au 0/0 = 33,53. Calculé pour AuCl³.HCl.C¹⁷H²⁹N : Au 0/0 = 33,57.

Réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur le chlorure de benzyle.

D'après Houben ⁽¹⁾ qui, le premier, étudia cette réaction, il se forme de l'éthylbenzène suivant l'équation :



Houben obtint, en milieu toluénique, un rendement de 25 0/0. Spät ⁽²⁾ puis Fuson ⁽³⁾, montrèrent que la formation

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. XXXVI, p. 3085, 1903.

⁽²⁾ *Mon. f. Ch.*, t. XXXIV, p. 1965, 1913.

⁽³⁾ *Journ. Amer. Ch. Soc.*, t. XLVIII, p. 2683, 1926.

d'éthylbenzène est accompagnée d'une autre réaction prédominante qui donne naissance au dibenzyle et à l'éthane.



En milieu étheré, entre 40° et 50°, Fuson isola 65 o/o de dibenzyle et 25 o/o d'éthylbenzène.

M. Bert ⁽¹⁾ reprit l'étude de la réaction de Houben et, dans l'action du chlorure de cumyle sur le bromure d'éthylmagnésium en solution toluénique, il isola un carbure $\text{C}^{17}\text{H}^{20}$ venant de la condensation du chlorure de cumyle avec le toluène, sous l'influence du chlorobromure de magnésium, réaction analogue à celle de Friedel et Crafts. La condensation de l'halogénure avec le dérivé organomagnésien, effectuée dans le cyclohexane, permet d'éviter cette réaction secondaire, mais la réaction (2) indiquée par Spät apparaît alors, et vient diminuer les rendements en alcoylbenzènes.

Nous avons reproduit l'action du chlorure de benzyle sur l'iodure de méthylmagnésium en milieu toluénique et nous avons reconnu que le sens de la réaction dépend de la concentration du milieu réactionnel.

En opérant avec 4 g. 8 de magnésium, 30 g. d'iodure de méthyle, 25 g. de chlorure de benzyle, et 200 g. de toluène, nous avons obtenu comme Fuson en milieu étheré, de l'éthylbenzène et du dibenzyle avec dégagement d'éthane; il se forme également des produits iodés qui se décomposent à la distillation.

Mais si, avec les mêmes quantités d'iodure de méthylmagnésium et de chlorure de benzyle, le poids du toluène solvant est réduit à 60 ou 80 g. on isole, par suite d'une réaction analogue à celle qu'a signalée M. Bert, un produit liquide, réfringent, bouillant bien à 153°-154° sous 16 mm. qui est le p.benzyltoluène : $\text{p.C}^6\text{H}^5.\text{CH}_2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}_3$.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. XXXVII, p. 1586; *C. R.*, 1928, t. CLXXXVI, p. 587.

Analyse : Substance : 0,2305; CO² : 0,7831; H²O : 0,1664. Trouvé : C = 92,65; H = 8,07. Théorie pour C¹⁴H¹⁴ : C = 92,26; H = 7,74.

Nous avons établi la constitution du p.benzyltoluène en l'oxydant suivant la méthode de Zincke⁽¹⁾. L'acide p-benzoylbenzoïque obtenu, après recristallisation dans l'alcool étendu, fond à 195° (Zincke indique pour point de fusion 194°).

Combustion. Substance : 0,2054; CO² : 0,5623; H²O : 0,0945. Trouvé : C = 74,69; H = 5,14. Calculé pour C¹⁴H¹⁴O³ : C = 74,32; H = 4,45.

Nous avons achevé l'identification en transformant l'acide obtenu en son éther méthylique fondant à 107°, comme l'indique Plaskuda⁽²⁾.

Il ne semble pas que M. Bert, qui n'a d'ailleurs pas fait agir l'iodure de méthylmagnésium sur le chlorure de benzyle, ait observé cette influence de la concentration sur le sens de la réaction. Ajoutons que, dans son essai avec le chlorure de cumyle, le poids de toluène qu'il utilise par rapport au magnésium correspond exactement aux proportions qui nous ont donné le dibenzyle.

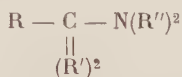
⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, t. CLXI, p. 99, 1872.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, t. VII, p. 988, 1874.

TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSES DES BASÈS NORMALES ET ANORMALES OBTENUES DANS LES CONDENSATIONS DES DIALCOYLBUTYRAMIDES AVEC L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

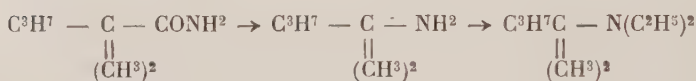
La constitution du méthyl 2-diéthylamino 2-pentane, obtenu dans la condensation de la N-diéthylbutyramide avec l'iodure de méthylmagnésium, a été établie par synthèse. On en déduit par analogie la constitution des bases



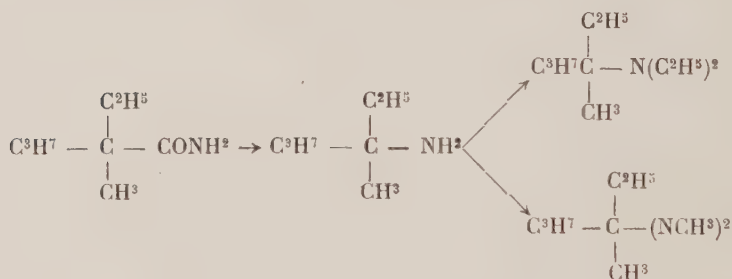
correspondant aux diverses amides que nous avons étudiées.

Des essais ont d'abord été effectués en vue de la synthèse directe du diéthylamino 3-éthyl 3-hexane, obtenu dans la condensation de la diéthylamide butyrique avec le bromure d'éthylmagnésium ; mais l'action de la diéthylamine sur le chlorure et l'iodure de diéthylpropylméthyle $\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{CCl}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, essayée dans différentes conditions, ou bien ne se réalise pas, ou bien conduit exclusivement à un carbure éthylénique et à du chlorhydrate (ou iodhydrate) de diéthylamine. D'autres essais, qui auraient pu, en outre, éclaircir le mécanisme de la formation des bases, ont échoué également : les condensations du dérivé bromomagnésien de la diéthylamine avec le propyldiéthylcarbinol et avec le carbure provenant de la déshydratation de cet alcool n'ont permis que de récupérer les matières mises en œuvre.

Nous nous sommes alors adressée à une tout autre méthode, et nous avons choisi le cas où la matière première est le plus facilement accessible. Nous avons soumis l'amide $\alpha\alpha$ -diméthylvalérique à la transposition d'Hofmann, dans l'intention d'obtenir l'amine primaire correspondante, qu'il suffisait ensuite de diétyler :



La même réaction, appliquée à l'amide $\alpha\alpha$ -méthyléthylvalérique a permis de réaliser la synthèse de la base anormale formée dans les condensations des amides N-diéthyl et diméthylbutyrique avec l'iodure de méthylmagnésium :



CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

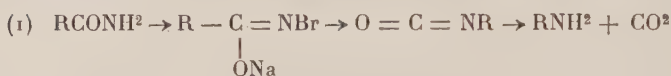
L'amide α -diméthylvalérique a été préparée suivant la méthode décrite par Haller et Bauer (¹). La matière première fut l'isopropylphénylcétone qui a d'abord été propylée. La propyldiméthylacétophénone (1 mol.-g.), préalablement rectifiée, chauffée 8 heures à reflux, en solution benzénique, avec l'amidure de sodium (1 mol.-g. 5) fournit l'amide cherchée avec un rendement de 42 o/o par rapport à l'isopropylphénylcétone mise en jeu.

L' α -méthyléthylvaléramide est préparée suivant la même méthode (¹). Il y a, dans la préparation de cette amide, une difficulté qui vient de son point de fusion peu élevé (46°) et surtout de son extrême solubilité dans tous les solvants. Il est impossible de la purifier par cristallisation. Comme son point d'ébullition : 134°-135° sous 12 mm., est très voisin de celui de la méthyléthylpropylacétophénone qui lui donne naissance (135°-136° sous 11 mm.), il est nécessaire de partir d'une triacylacétophénone bien pure et de réaliser complètement la coupure par l'amidure de sodium. Un chauffage de 8 heures à reflux, de la triacylcétone en milieu toluénique, avec une fois et demie la quantité théorique d'amidure de sodium, donne des résultats satisfaisants. Le rendement en amide α -méthyléthylvalérique pure, par rapport à l'éthylphénylcétone initiale, est de 28 à 30 o/o.

(¹) *G. R.*, 1909, t. CXLVIII, p. 130.

II

On sait que, théoriquement, la suite des transformations qui s'effectuent dans la dégradation d'Hofmann est celle-ci :



En fait, la réaction est rarement aussi simple : l'amine primaire est souvent accompagnée d'un uréide, dont la formation est favorisée par l'augmentation du poids moléculaire de l'amide :



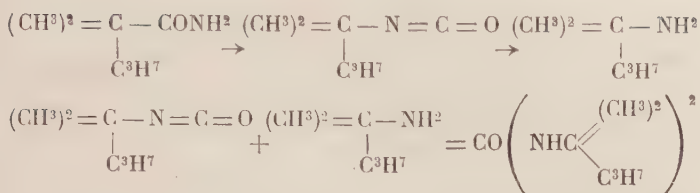
D'autre part, lorsqu'on s'élève dans la série, et à partir de l'amide heptylique, le rendement diminue par suite de la transformation de l'amine en nitrile :



Hoogewerf ⁽¹⁾ et, d'autre part, Jeffreys ⁽²⁾ ont proposé des modifications de la réaction d'Hofmann destinées à éviter ces réactions secondaires. Dans les cas que nous avons étudiés, quoique les amides employées contiennent 7 et 8 atomes de carbone, nous n'avons rencontré aucune de ces difficultés. A la vérité, la transformation de l'amine en nitrile est impossible à cause de la disubstitution de l'amide en α par rapport au carbonyle. Mais, quoique nous ayons opéré sans précautions spéciales, nous n'avons isolé en aucun cas l'uréide. La transformation se fait uniquement suivant le premier processus indiqué. Pour l' $\alpha\alpha$ -diméthylvaléramide, l'amine formée réagit sur l'isocyanate, et on obtient surtout la di ($\alpha\alpha$ -diméthobutyl) urée symétrique :

(¹) *Rec. Tr. Ch.*, P.-B., t. VI, p. 386, 1887.

(²) *D. Ch. G.*, t. XXX, p. 898, 1897.



Dans le cas de l'amide $\alpha\alpha$ -méthyléthylvalérique, à côté d'une faible quantité d'urée symétrique, le produit principal de la réaction est l'isocyanate qui présente une stabilité remarquable vis-à-vis des alcalis.

Quoique la réaction d'Hofmann ait été appliquée à de très nombreuses amides et que la formation d'urée symétrique paraisse logique, le nombre de cas où elle fut observée est assez restreint. L'examen de ces cas permet de penser que les amides α -substituées se comportent, dans la transposition d'Hofmann, d'une manière toute particulière.

Nous ne pouvons citer aucun cas où la transposition d'Hofmann, appliquée à une amide grasse en chaîne normale, ait donné naissance à une urée symétrique; en revanche, ces amides fournissent aisément, comme on l'a indiqué, des uréides; le mécanisme de la formation de ces corps a été très controversé et il semble qu'il ne soit pas complètement éclairci.

Pour les amides α -substituées, la tendance à la formation d'uréide est très faible ou nulle. Hofmann ⁽¹⁾ avait déjà signalé que l'isobutyramide se comporte, avec le brome et la soude, d'une manière assez particulière. Mauguin ⁽²⁾ à partir de l'isobutyramide et de cette même amide bromo-sodée, obtint l'isobutyrylisopropylurée avec un faible rendement et toujours accompagnée d'une partie de l'amide primitive. Odenwald ⁽³⁾ et Roberts ⁽⁴⁾ firent des remarques analogues.

⁽¹⁾ *D. Ch. G.*, t. XV, p. 755.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et Phys.*, 1911, t. XXII, p. 297.

⁽³⁾ *Ann. Chem.*, t. CDXVI, p. 228, 1918.

⁽⁴⁾ *Chem. Soc.*, t. CXXIII, p. 2779, 1923.

Frank Leè Pyman ⁽¹⁾ cherchant à préparer les uréides correspondant à certaines amides α -substituées, en employant 2 molécules d'amide pour 1 molécule de brome (conditions les plus favorables à la production d'uréides), ne put isoler autre chose qu'un mélange d'urée symétrique et d'amide.

Il semble donc qu'on puisse rassembler dans un groupe distinct, au point de vue de la transposition d'Hofmann, les amides α -substituées. Elles se rapprochent des amides aromatiques qui donnent lieu ⁽²⁾ parfois à la formation d'urées symétriques. Il est possible qu'une transposition particulièrement rapide de la bromamide α -substituée exclue toute réaction secondaire. Pour l' $\alpha\alpha$ -méthyléthylvaléramide, par exemple, la rapidité de la transposition est telle qu'on ne s'arrête pas au stade bromamide et que celle-ci se transforme aussitôt en isocyanate, utilisant pour cela la totalité de la potasse en présence. La théorie de l'affinité variable, invoquée par Buning ⁽³⁾ rendrait compte de cette activité particulière des amides α -substituées.

Mme Ramart-Lucas ⁽⁴⁾ et ses élèves ont montré, qu'en présence des dérivés organomagnésiens, les amides α -trisubstituées réagissent sous forme énolique en donnant naissance aux nitriles correspondants. On peut se demander si, pour les amides que nous avons étudiées ainsi que pour celles de Pyman, l'exceptionnelle rapidité de la transposition, sous l'influence du brome et de la potasse, ne viendrait pas de l'aptitude particulière que possèderaient ces amides à réagir sous forme énolique.

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, t. CIII, p. 852, 1913.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, t. XXXV, p. 2747, 1902 et *Rec. Tr. Ch.*, P.-B., t. XXV, p. 240, 1906.

⁽³⁾ *Rec. Tr. Ch.*, P.-B., t. XL, p. 326, 1921.

⁽⁴⁾ *C. R.*, 1927, t. CLXXXV, p. 282.

CHAPITRE II

ACTION DU BROME ET DE LA POTASSE SUR L'AMIDE $\alpha\alpha$ -DIMÉTHYLVALÉRIQUE

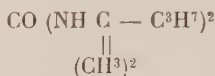
Nous avons suivi la méthode qu'emploie Hofmann ⁽¹⁾ pour préparer les amines de faible poids moléculaire. Une mol.-g. d'amide a été triturée avec 1 mol.-g. de brome en refroidissant énergiquement. On ajoute ensuite, peu à peu, en continuant de refroidir, une mol.-g. de potasse en solution aqueuse à 10 o/o en agitant vivement. Il est nécessaire, lorsqu'une grande partie de la potasse est ajoutée, de broyer le tout dans un mortier, en versant le reste de la solution alcaline. On obtient ainsi un dérivé bromé solide, très blanc, grenu, en suspension dans un liquide jaune clair. On introduit cette suspension dans une solution de potasse à 30 o/o (correspondant à 3 mol.-g.), chauffée préalablement vers 65°. Le précipité se liquéfie; on laisse en contact pendant 20 à 30 minutes, en agitant souvent: un produit solide apparaît dans le ballon et on a bientôt une prise en masse. Après refroidissement, on reprend par l'éther; la solution étherée est lavée avec l'acide chlorhydrique au tiers qui la débarrasse du produit basique (trace d'amine) qu'elle contient. Après avoir séché la solution étherée, on distille le solvant; le résidu cristallise; c'est la *di* ($\alpha\alpha$ diméthobutyl) urée symétrique; le rendement en produit brut est presque quantitatif (On n'évite pas la formation d'urée symétrique en envoyant immédiatement, comme l'indique Hoogewerf ⁽²⁾ pour l'amide

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. XV, p. 762.

⁽²⁾ *Rec. Tr. Ch.*, P. B., t. VI, p. 386.

caprylique, un violent courant de vapeur d'eau dans le mélange de bromamide et de potasse à 30 o/o).

Di (α diméthobutyl) urée symétrique.



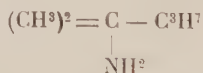
Cette urée est insoluble dans l'eau, très soluble à froid dans l'alcool à 95°, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole. On la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu ; elle forme alors de belles aiguilles brillantes fondant à 155°.

Analyses : Combustion. Poids de substance : 0,2468 ; CO² : 0,6145 ; H²O : 0,2705 Trouvé C = 67,91 ; H = 12,26.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Poids de substance : 0,2484 ; HCl N/10 : 21 cm³ 6. Trouvé : N = 12,18. Calculé pour l'urée symétrique C¹³C²⁸ON² : C = 68,35 ; H = 12,36 ; N = 12,21. Calculé pour l'uréide C¹⁴H²⁸O²N² : C = 65,56 ; H = 11,01 ; N = 10,93.

Pour passer à l'amine primaire, on utilise la méthode appliquée par Jeffreys ⁽¹⁾ aux uréthanes. L'urée est pulvérisée dans un mortier avec 4 fois son poids de chaux éteinte. On introduit le mélange dans un ballon de Würtz, en même temps qu'un poids d'eau égal à une fois et demi celui de l'urée. On chauffe au bain d'huile vers 200°, en agitant la masse vigoureusement de temps en temps. L'amine primaire distille peu à peu ; une opération bien conduite donne 85 o/o de rendement en base.

Méthyl 2-amino 2-pentane.



Cette base a été signalée par Bevad ⁽²⁾, il l'obtient par

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. XXX, p. 900, 1897.

⁽²⁾ *Central Blatt*, 1900 (II), p. 946.

réduction du méthyl 2-nitro 2-pentane, mais il ne la décrit pas et indique seulement que son chlorhydrate fond de 190° à 198° et le chloroplatinate à 205° . Le méthyl 2-amino 2-pentane que nous avons préparé, séché et distillé sur la baryte caustique bout bien à $101-103^{\circ}$, et se carbonate rapidement à l'air.

Analyses : Titrage. Poids de substance : 0,1818; HCl N/10 : 17 cm³ 75. Poids moléculaire trouvé : 102,3.

Combustion : Poids de substance : 0,2025; CO² : 0,5254; H₂O : 0,2735. Trouvé : C = 70,78; H = 15,11.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Poids de substance : 0,1333; HCl N/10 : 13 cm³ 1. Trouvé : N = 13,77; Calculé pour C⁶H¹³N = 101,2 C = 71,20; H = 14,95; N = 13,85.

Picrate. — Il est assez soluble à froid et très soluble à chaud dans l'alcool à 95° , très peu soluble, même à chaud, dans l'éther et le benzène; il fond à 166° après recristallisation dans l'alcool.

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,1315; vol. d'azote : 20 cm³ 8 à $21^{\circ}5$; pression corrigée : 732,3. Trouvé : N = 17,18. Calculé pour C¹²H¹⁸O⁷N⁴ : N o/o = 17,02.

Le chloroplatinate de la base fond, comme l'indique Bevad, à 205° ; c'est un point de décomposition.

Diéthylation du méthyl 2-amino 2-pentane.

A 1 mol.-g. de la base primaire, on ajoute 1 mol.-g. d'iodure d'éthyle dilué dans son poids d'alcool absolu; on chauffe légèrement, une vive réaction se déclare et l'alcool entre en ébullition. Quand la réaction est calmée, on termine par une demi-heure de chauffage à reflux. On introduit alors, peu à peu, en refroidissant, une mol.-g. de potasse alcoolique, puis une nouvelle mol.-g. d'iodure d'éthyle, et on chauffe une journée au bain-marie bouillant. Le mélange possède alors

une odeur d'iodure très marquée et une odeur basique. On distille l'alcool qui entraîne la base libre. Le résidu aqueux est étendu d'eau, additionné de potasse caustique et extrait deux fois à l'éther ; on sèche sur le carbonate de potasse et on distille l'éther ; on obtient ensuite les deux fractions suivantes (sous pression ordinaire) :

1) 145°-165° ;

2) 165°-172°.

Le distillat alcoolique, acidifié puis évaporé à sec, laisse un résidu qu'on traite comme le précédent. On en retire surtout de la base diéthylée, constituant une nouvelle fraction 165°-172°.

On a la suite de transformations :



En réalité, dans la dernière phase, la base secondaire qui n'a pas encore réagi avec l'iodure d'éthyle déplace la base tertiaire, déjà formée, de sa combinaison avec l'acide iodhydrique ; la base secondaire échappe ainsi à la deuxième alcoylation. La réaction est incomplète malgré la longue durée du chauffage ; l'excès d'iodure d'éthyle et une notable partie de la base diéthylée restent à l'état libre dans le solvant.

La séparation complète des bases mono et diéthylée par distillation fractionnée n'est pas possible, car ces bases s'entraînent mutuellement. On opère un traitement différent sur les deux fractions suivant qu'elles sont riches en base secondaire (fraction 1) ou en amine tertiaire (fraction 2).

Le produit basique bouillant de 145° à 165° est chauffé au bain-marie, pendant quelques heures, avec un excès d'anhydride acétique qui transforme la base secondaire en dérivé acétylé et laisse intacte la base tertiaire. L'excès d'anhydride acétique est détruit par l'eau ; on neutralise avec du carbo-

nate de sodium et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, séchée sur le sulfate de sodium, et distillée ; le dérivé acétylé forme un liquide, d'odeur douce, bouillant à 123° sous 30 mm. La base tertiaire, passée en solution chlorhydrique est libérée par la potasse.

On traite la fraction 165° - 172° , qui contient une petite quantité de base secondaire, par la moitié de son poids d'isocyanate de phényle. Après 3 ou 4 jours de contact à froid, on décompose par l'eau l'excès d'isocyanate ; la diphenylurée est alors essorée et lavée plusieurs fois à l'éther ; la solution étherée, qui contient la base tertiaire et la phénylurée correspondant à l'amine secondaire, est agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on concentre la solution chlorhydrique, on met la base en liberté par la potasse et on extrait à l'éther.

Après avoir séché la solution étherée sur le carbonate de potassium et chassé l'éther, on distille la base sur la potasse fondue ; elle bout très bien à 70° sous 24 mm. ou 171 - 172° sous 760 mm.

Analyses : I) Titrage. Substance : 0,1430 ; HCl N/10 : 8 cm³ 95. Poids moléculaire trouvé : 159,7.

II) Combustion : Substance : 0,2064 ; CO² : 0,5747 ; H²O : 0,2655. Trouvé : C = 75,94 ; H = 14,39.

III) Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,1645 ; vol. d'azote : 13 cm³ 4 à 21° ; pression corrigée : 763,6 à 22° . Trouvé N o/o = 9,24. Calculé : C¹⁰H²³N = 157,2 ; C o/o = 76,35 ; H o/o = 14,74 ; N o/o = 8,91.

Le picrate, le chloroaurate et le chloroplatinate donnés par cette base sont identiques aux mêmes dérivés obtenus à partir de la base tertiaire normale qu'on a isolée dans les condensations de l'iodure de méthylmagnésium avec la N-diéthylbutyramide.

Picrate. Beaux cristaux d'un jaune intense fondant à 124° .

Analyse (Dumas). Poids de substance : 0,1241 ; vol. d'azote : 15 cm³ 6 à 15° ; pression corrigée : 748,5. Trouvé : N o/o = 14,68. Calculé pour C¹⁰H²³N.C⁶H³O⁷N³ : N o/o = 14,5.

Chloroaurate. Belles aiguilles, insolubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool, fondant à 82°.

Analyse : Poids de substance : 0,3069 ; poids d'or : 0,1212. Trouvé : Au o/o = 39,49. Calculé pour C¹⁰H²³N.AuCl³.HCl : Au o/o = 39,66.

Chloroplatinate. — Beaux prismes fondant à 207°, par chauffage lent.

Analyse : Poids de substance : 0,5102 ; poids de platine : 0,1369. Trouvé : Pt o/o = 26,83. Calculé pour (C¹⁰H²³N.HCl)².PtCl⁴ : Pt o/o = 26,94.

CHAPITRE III

ACTION DU BROME ET DE LA POTASSE SUR L'AMIDE $\alpha\alpha$ -MÉTHYLÉTHYLVALÉRIQUE

Dans un mortier, refroidi énergiquement, on écrase une mol.-g. d'amide avec une mol.-g. de brome qu'on introduit goutte à goutte ; l'opération est difficile car l'amide est onctueuse et il se forme un produit semi-liquide très difficile à désagréger. Quand tout le brome est ajouté, on verse peu à peu une solution de potasse à 10 o/o ; on n'observe pas de précipitation comme c'est le cas pour l'amide $\alpha\alpha$ -diméthylvalérique ; le liquide rouge primitif se décolore peu à peu ; mais il est nécessaire d'ajouter deux molécules de potasse à 10 o/o pour que la couleur du brome disparaisse complètement. On obtient alors une huile jaunâtre, d'odeur caractéristique, surnageant une solution aqueuse incolore. Si on introduit rapidement cette mixture dans une lessive de potasse à 30 o/o, préalablement portée à l'ébullition, l'huile distille immédiatement, entraînée par la vapeur d'eau. On arrête le chauffage quand il ne passe plus de produit huileux ; il reste, dans le ballon et le réfrigérant, un corps insoluble dans l'eau, qui cristallise et qu'on extrait à l'éther.

L'huile entraînée, extraite à l'éther et séchée sur le sulfate de sodium, bout de 155° à 165° en laissant un léger résidu solide. C'est l'*isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle* ; le produit solide est la *di ($\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl) urée symétrique* ; 23 g. 5 d'amide fournissent 15 g. 5 d'isocyanate et 6 g. d'urée, le rendement est donc presque quantitatif.

On voit que l'amide évolue de suite jusqu'au stade isocya-

nate et consomme deux molécules de potasse, au lieu de s'arrêter au stade intermédiaire habituel qu'est la bromamide, pour lequel l'addition d'une seule molécule de potasse est nécessaire.

La stabilité de l'isocyanate vis-à-vis de la potasse à 30 o/o bouillante est tout à fait remarquable. Dans un autre essai, on a remplacé la potasse à 30 o/o par de l'eau bouillante, on n'évite pas ainsi la transformation d'une partie de l'isocyanate en urée; au contraire, la température d'ébullition plus élevée de la solution potassique amène un entraînement plus rapide de l'isocyanate et diminue plutôt son hydratation. Si on décante simplement l'huile obtenue dans la première partie de la réaction (en ajoutant au besoin un peu d'éther), l'isocyanate se trouble à la distillation et laisse déposer un produit solide, noir, d'aspect charbonneux, qui diminue le rendement.

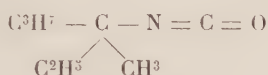
On peut aussi appliquer à l'amide la méthode d'Hoogewerf ⁽¹⁾ qui consiste à faire agir sur elle une solution d'hypobromite de potasse préparée à l'avance. A une mol.-g. d'amide, on ajoute peu à peu, en refroidissant et en agitant vivement, une solution alcaline d'hypobromite contenant 1 mol.-g. de brome et 4 mol.-gr. de potasse dissoutes dans 16 fois leur poids d'eau. L'amide disparaît progressivement, il se forme une huile qui surnage. Quand l'hypobromite est introduit, on agite très vigoureusement le tout et on décante l'isocyanate après avoir ajouté un peu d'éther. Il faut éviter tout excès d'hypobromite. La dégradation de l'amide est ainsi plus facile à réaliser, mais le produit obtenu est moins pur et le rendement moins bon que dans le premier mode opératoire. Ici, en effet, pour un même poids d'amide, on isole bien la même quantité d'isocyanate, mais on ne trouve pas d'urée symétrique.

A notre connaissance, la formation, avec un bon rende-

(¹) *Rec. Tr. Ch.*, P.-B., t. VI, p. 386, 1887.

ment, d'isocyanate comme produit principal de la transposition d'Hofmann n'a été observée que par Frank Lee Pyman ⁽¹⁾, dans l'action d'une seule molécule de soude sur l' α -propyl-valérobromamide préalablement isolée. A condition d'entraîner de suite par un courant de vapeur d'eau, il obtint avec un rendement de 80 o/o le δ -carbimido-heptane, bouillant à 171°, accompagné d'urée symétrique.

Isocyanate d' α -méthoéthobutyle.



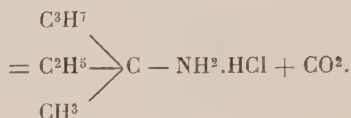
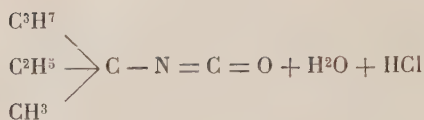
C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur menthée, bouillant à 160°-161° sous pression normale.

Analyses : Combustion. I) Substance : 0,3091 ; CO² : 0,7659 ; H²O : 0,2973. Combustion. II) Substance : 0,1916 ; CO² : 0,4775 ; H²O : 0,1642. Trouvé : I) C = 67,61 ; H = 10,76 ; II) C = 67,97 ; H = 9,58.

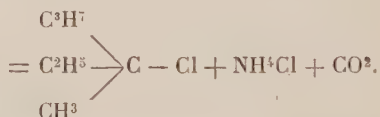
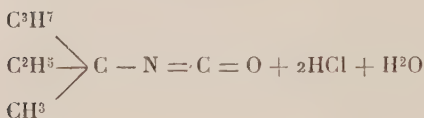
Dosages d'azote (Dumas). I) Substance : 0,2019 ; vol. d'azote : 18 cm³ 2 à 12° ; pression corrigée : 737,0. II) Substance : 0,2802 ; vol. d'azote : 24 cm³ 7 à 21°2 ; pression corrigée : 739,0. Trouvé I) : N = 10,15 ; II) : N = 9,94. Théorie pour C⁸H¹⁵ON : C = 68,05 ; H = 10,71 ; N = 9,92.

Ce corps est extrêmement résistant à l'action de la potasse ; chauffé à reflux avec de la potasse alcoolique, pendant plusieurs heures, il n'est qu'en partie hydrolysé en amine et urée symétrique. Les acides ont plus d'action sur lui ; il se dissout lentement à froid dans l'acide chlorhydrique concentré, avec un léger échauffement et dégagement gazeux, en se transformant complètement en chlorhydrate de la base primaire correspondante :

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, t. CIII, p. 852, 1913.



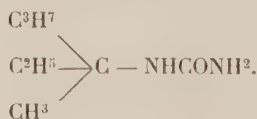
Si on chauffe, même légèrement, pour activer la réaction, une partie de l'isocyanate est détruit et forme le chlorure tertiaire correspondant :



Nous avons obtenu dans ces conditions un liquide mobile, riche en chlore, possédant l'odeur d'un éther halogéné, et bouillant vers 135° (1).

Nous avons en outre, caractérisé le chlorhydrate d'ammoniaque passé en solution aqueuse.

Action de l'ammoniaque. — Par agitation vive de l'isocyanate avec un excès d'ammoniaque concentré, on a formation progressive d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutylurée :



Cette urée est aisément soluble dans l'éther acétique, le

(1) Les chlorheptanes connus ont leurs points d'ébullition compris entre 130° et 159°.

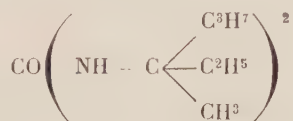
benzène, l'éther, l'alcool; insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. Après recristallisation dans l'eau alcoolisée, elle fond à 115° .

Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,0964; vol. d'azote : 14 cm^3 8 à $15^{\circ}5$; pression corrigée : 750,4. Trouvé : N o/o = 17,94. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{ON}^2$: N o/o = 17,71.

Action de l'aniline. — On laisse évaporer à froid une solution éthérée d'aniline et d'isocyanate en quantités équivalentes; on obtient l' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl-phénylurée, soluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'eau. On la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu; elle fond à 117° .

Dosage d'azote (Dumas). Substance : 0,1215; vol. d'azote : 12 cm^3 8 à $16^{\circ}6$; pression corrigée : 738,3. Trouvé : N o/o = 12,07. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{ON}^2$: N o/o = 11,96.

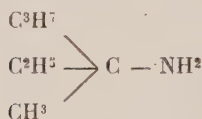
Di ($\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl) urée symétrique.



Elle se forme, à côté de l'isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle, dans la dégradation d'Hofmann; elle se présente en petites aiguilles prismatiques fondant à 182° - 183° (fusion instantanée). Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'éther, très soluble à chaud. On la fait cristalliser dans l'alcool à 95° .

Analyses : Combustion. Substance : 0,2397; poids de CO^2 : 0,6148; poids de H^2O : 0,2758. Trouvé : C = 69,95; H = 12,78;

Dosage N (Kjeldahl). Substance : 0,1412; $\text{HCl N}/10$: 10 cm^3 8. Trouvé : N o/o = 10,72. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{32}\text{ON}^2$: C = 70,24; H = 12,59; N = 10,93.

Méthyl 3-amino 3-hexane.

On l'obtient par contact à froid de l'isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle avec l'acide chlorhydrique concentré. Quand la dissolution de l'isocyanate est totale, on étend d'eau et on sature l'acide par la potasse caustique ; la base est extraite à l'éther et séchée sur le carbonate de potassium. Distillée sur la potasse fondue, elle bout à 131°-132° ; c'est un liquide mobile, fortement basique.

Analyses : Titrage (direct à l'héliantine). Substance : 0,1622 ; HCl N/10 : 14 cm³ 3 ; poids moléculaire trouvé : 113,4.

Combustion : Poids de substance : 0,2650 ; CO₂ : 0,7019 ; H₂O : 0,3465. Trouvé C = 72,42 ; H = 14,63.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1331 ; HCl N/10 : 11 cm³ 55. Trouvé : N = 12,16. Calculé pour C⁷H¹⁷N = 115,2 ; C = 72,94 ; H = 14,88 ; N = 12,16.

Le méthyl 3-amino 3-hexane, mélangé à l'isocyanate qui lui donne naissance, réagit vivement ; l'urée formée se prend en masse immédiatement, elle fond à 182°. C'est la di ($\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl) urée symétrique étudiée plus haut.

Si on traite le méthyl 3-amino 3-hexane par l'isocyanate de phényle, on reproduit l' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutylphénylurée, fondant à 117°, obtenue dans l'action de l'aniline sur l'isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle.

Picrate. — Préparé en solution benzénique, il se dépose immédiatement. Il est très soluble à froid dans l'alcool et l'acétate d'éthyle, peu soluble dans le benzène et le toluène chauds. On le fait cristalliser dans le toluène bouillant, au sein duquel il précipite en fines aiguilles brillantes fondant à 155°.

Dosage d'azote (Dumas) : Poids de substance : 0,1227 ; vol. d'azote : 17 cm³ 5 à 15⁰7 ; pression corrigée ; 741,4. Trouvé : N 0/o = 16,62. Calculé pour C¹³H²⁰O⁷N⁴ : N = 16,33.

Ethylation du méthyl 3-amino 3-hexane.

L'éthylation, effectuée comme au chapitre précédent, permet d'observer les mêmes phénomènes, en particulier le déplacement de la base tertiaire, combinée à l'acide iodhydrique, par la base secondaire plus forte.

Le résidu aqueux, qui reste après distillation de l'alcool, fournit, après le traitement déjà décrit, un produit basique bouillant de 160⁰ à 190⁰. On le rectifie soigneusement ; les trois quarts bouillent de 160 à 185⁰, le reste de 185 à 193⁰ ; la première partie est soumise à une nouvelle éthylation. Du distillat alcoolique, on retire un produit basique, bouillant de 180⁰ à 190⁰, composé surtout de base tertiaire.

La base diéthylée est isolée en traitant par l'anhydride acétique tous les produits basiques bouillant de 180⁰ à 190⁰.

Le diéthylamino 3-méthyl 3-hexane synthétique, ainsi obtenu bout très bien à 192⁰-193⁰.

Analyses. Titrage (au tournesol). Substance : 0,1437 ; HCl N/10 : 8 cm³ 25. Poids moléculaire trouvé : 174.

Combustion : substance : 0,2007 ; CO² : 0,5704 ; H²O : 0,2721. Trouvé C = 77,53 ; H = 15,17.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1536 ; HCl N/10 : 8 cm³ 7. Trouvé N = 7,93. Calculé pour C¹¹H²⁵N = 171,2. C = 77,14 ; H = 14,72 ; N = 8,18.

Le picrate et le perchlorate donnés par cette base sont identiques aux mêmes dérivés préparés à partir de la base C¹¹H²⁵N qui se forme dans la réaction de l'iodure de méthylmagnésium, en présence d'iodure de méthyle, sur la diéthylamide butyrique.

Picrate. Brut, fond à 77⁰ ; après cristallisation dans l'alcool, il fond à 78⁰-79⁰.

Analyse (Dumas) : poids de substance : 0,1201 ; vol. d'azote : 15 cm³ 0 à 16° ; pression corrigée : 739,5. Trouvé N = 14,35. Calculé pour C¹⁷H²⁸N⁴O⁷ ; N o/o = 14,0.

Perchlorate. — Il cristallise en belles aiguilles fondant à 154°.

Analyse. Poids de substance : 0,1932 ; NO³Ag N/10 : 7 cm³ 05. Trouvé Cl o/o = 12,94. Calculé pour C¹⁴H²⁵N.CIO⁴H : Cl o/o = 13,05.

Méthylation du méthyl 3-amino 3-hexane.

La méthylation est effectuée comme l'éthylation, mais elle est beaucoup plus facile. Il se forme, en outre, du sel quaternaire qui se sépare sous forme d'un liquide insoluble dans l'eau et l'éther, lorsqu'on étend par l'eau le résidu, après distillation de l'alcool.

La base mise en liberté par la soude, est extraite de la solution aqueuse ; on en trouve aussi une certaine quantité dans l'alcool distillé. Elle bout de 153° à 165°. Pour la débarrasser de l'amine monométhylée, on la chauffe pendant 2 heures, au bain-marie, avec son poids d'anhydride acétique. On isole la base comme on l'a indiqué antérieurement ; elle bout alors de 160° à 168°.

On achève de la purifier en la transformant en picrate qui, fond à 152°, et qui est identique au picrate de la base en C⁹, obtenue dans la condensation de l'amide N-diméthylbutyrique avec l'iodure de méthylmagnésium en présence d'iodure de méthyle.

Analyse du picrate (Dumas). Substance : 0,1355 ; vol. d'azote : 18 cm³ 2 à 17° ; pression corrigée ; 737,1. Trouvé N o/o = 15,33. Calculé pour C¹⁵H²⁴O⁷N⁴ ; N o/o = 15,05.

Le diméthylamino 3-méthyl 3-hexane synthétique, régé-

néré du picrate et distillé sur la baryte caustique bout bien à 163° - 164° .

Analyses : Titrage Substance : 0,1905; HCl N/10 : 13 cm³ 1.
Trouvé poids moléculaire : 145,3.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Substance : 0,1735; HCl N/10 : 12 cm³ 3. Trouvé N = 10,01.

Combustion. Substance : 0,2163; CO² : 0,5983; H²O : 0,2893.
Trouvé : C = 75,46; H = 14,96. Théorie pour C⁹H²¹N = 143,2;
C = 75,44; H = 14,85; N = 9,78

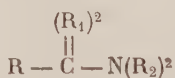
Chloroaurate. — Le chloroaurate, fondant à 121° , est identique au même dérivé préparé à partir de la base en C⁹ venant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthylamide butyrique en présence d'iodure de méthyle.

Analyse : Poids de substance : 0,2267; poids d'or : 0,0925.
Trouvé : Au o/o = 40,80. Calculé pour C⁹H²¹N.HCl.AuCl³ : Au o/o = 40,89.

CONCLUSIONS

Nous résumerons brièvement ici les faits que nous avons observés au cours de notre travail.

Nous avons montré que, à l'exception de la N-diéthylacétamide, les dialcoylamides grasses à chaîne normale, condensées avec les dérivés organomagnésiens, fournissent des amines tertiaires ramifiées de formule générale :



Avec les amides N-diéthylées, le rendement est meilleur qu'avec les amides N-diméthylées. La formation de ces bases est favorisée par l'élévation de la température et les rendements sont en général, assez bons pour que cette réaction constitue une méthode générale pour la préparation des amines tertiaires α -disubstituées, difficiles à obtenir par d'autres voies. L'exception que constitue la N-diéthylacétamide vient probablement de la présence dans sa molécule du radical CH^3CO qui lui confère une grande aptitude à se condenser avec elle-même.

Nous avons observé le fait curieux que l'iodure d'éthylmagnésium ne réagit pas du tout ou très faiblement sur nos dialcoylamides. M. Maxim ⁽¹⁾, avec la diéthylformiamide, signale au contraire une action accrue de l'iodure d'éthylmagnésium par rapport au bromure.

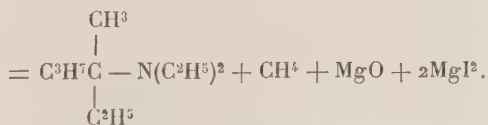
Les sels d'hydracides des amines tertiaires que nous avons préparées se décomposent par la chaleur en donnant un sel

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. XLI, p. 809.

de diéthyl ou diméthylamine et un carbure éthylénique, possédant la même chaîne carbonée que la base. L'oxydation permanganique de ce carbure a permis, par suite, d'établir la constitution de la base initiale.

Le point le plus intéressant de notre travail est l'action très curieuse de l'halogénure $R'X$, libre dans le milieu réactionnel, que nous avons observée dans les condensations de l'iodure de méthyl-magnésium avec les N-dialcoylbutyramides.

Quand on condense en milieu étheré la N-diéthylbutyramide avec l'iodure de méthylmagnésium, on isole, à côté de la base normale (méthyl-2-diéthylamino-2-pentane), une deuxième base formée en proportions variables et possédant un atome de carbone de plus dans la chaîne carbonée. La distillation sèche du chlorhydrate de cette base anormale fournit du chlorhydrate de diéthylamine et un heptène qui est le méthyl-3-hexène-2. On en conclut que la base anormale est le méthyl-3-diéthylamino-3-hexane. Nous avons établi que la formation de cette base anormale est due à la présence d'iodure de méthyle. En effectuant la condensation de l'amide N-diéthylbutyrique avec l'iodure de méthylmagnésium en milieu benzénique, nous avons pu obtenir à volonté la base anormale ou la base normale suivant qu'on introduit dans le réactif magnésien l'amide additionnée ou non d'une quantité équivalente d'iodure de méthyle. L'action propre de l'halogénure est mise ainsi nettement en évidence. On a l'équation suivante :

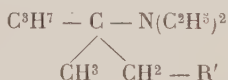


La N-diméthylbutyramide condensée avec l'iodure de méthylmagnésium en présence d'iodure de méthyle, donne

lieu aussi à la formation de deux bases différant entre elles par un CH^2 .

Le mécanisme de cette réaction nouvelle reste encore inexploqué. Les conditions opératoires semblent exclure une fixation pure et simple du radical CH^3 de l'iodure de méthyle sur la base normale préalablement formée, fixation qu'il serait d'ailleurs bien difficile d'interpréter.

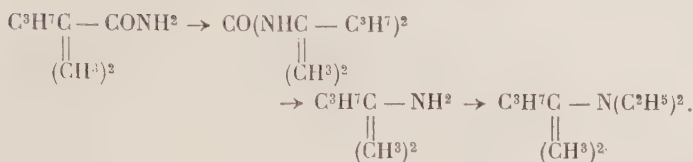
La réaction anormale n'est réalisable que si le complexe magnésien est l'iodure de méthylmagnésium, mais d'autres halogénures que l'iodure de méthyle peuvent être utilisés. Nous avons vérifié, en effet, que le bromure et l'iodure de butyle normal, le chlorure de benzyle, et plus généralement un halogénure $\text{R}'\text{X}$, réagissent sur l'amide N-diéthylbutyrique en présence d'iodure de méthylmagnésium pour donner des bases possédant la constitution suivante :



Nous sommes donc en possession d'une méthode permettant de préparer des bases tertiaires à chaîne ramifiée, complètement dissymétriques, dont l'une des ramifications peut être aussi longue que l'on veut, ces bases possédant un carbone asymétrique.

Les synthèses des bases que nous avons réalisées ont confirmé les conclusions que nous avons tirées de la méthode analytique.

L' $\alpha\alpha$ -diméthylvaléramide, soumise à la dégradation d'Hofmann, conduit au méthyl-2-amino-2-pentane, par l'intermédiaire de la di-($\alpha\alpha$ -diméthobutyl)-urée symétrique. Par diéthylation de la base primaire on arrive au diéthylamino-2-méthyl-2-pentane, identique à la base normale formée dans la condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec la diéthylamide butyrique :



L' $\alpha\alpha$ -méthyléthylvaléramide, soumise au même traitement nous a permis, par dialcoylation de la base primaire qui en dérive, de reproduire synthétiquement les bases anormales formées dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium, en présence d'iodure de méthyle, sur les deux N-dialcoylbutyramides que nous avons étudiées. Ici le produit de la dégradation d'Hofmann a été l'isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle qui, fait remarquable, est d'une extrême stabilité vis-à-vis des alcalis ; au contraire, l'acide chlorhydrique concentré le transforme à froid en chlorhydrate d'amine primaire, et le dédouble à chaud en chlorure tertiaire et acide isocyanique.

Enfin nous avons été amenée à reprendre l'étude de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le chlorure de benzyle, et nous avons observé que le sens de la réaction est déterminé par la concentration du milieu. En solution toluénique étendue, nous avons obtenu la réaction de Spät et Fuson : formation de dibenzyle et d'éthane, à côté d'éthylbenzène ; en milieu toluénique concentré, celle que M. Bert a signalée pour le chlorure de cumyle et le bromure d'éthylmagnésium.

Au cours de nos recherches, nous avons préparé les composés suivants qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

Ethyl 3-diéthylamino 3-pentane,
 Picrate, perchlorate, chloroaurate,
 Ethyl 3-diéthylamino 3-hexane,
 Picrate, chloroaurate, chloroplatinate,
 Ethyl 3-diméthylamino 3-hexane,

Picrate,
Méthyl 2-diéthylamino 2-pentane,
Picrate, chloroaurate, chloroplatinate, crésylate,
Picrate, chloroaurate du méthyl 2-diméthylamino 2-pentane,
Amide N-diéthylpélargonique,
Ethyl 3-diéthylamino 3-undécane,
Picrate,
Méthyl 3-diéthylamino 3-hexane,
Picrate, perchlorate, chloroaurate chloroplatinate,
Nitrolaniline du méthyl 3-hexène 2,
Méthyl 3-diméthylamino 3-hexane,
Picrate, chloroaurate, chloroplatinate,
Méthyl 4-diéthylamino 4-nonane,
Picrate, chloroaurate,
Méthyl 4-nonène 4 ou méthyl 4-nonène 3,
Phényl 1-méthyl 3-diéthylamino 3-hexane,
Picrate, chloroaurate,
Di ($\alpha\alpha$ -diméthobutyl) urée symétrique,
Picrate du méthyl 2-amino 2-pentane,
Isocyanate d' $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyle,
Di ($\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl) urée symétrique,
 $\alpha\alpha$ -méthoéthobutylurée,
 $\alpha\alpha$ -méthoéthobutyl-phénylurée,
Méthyl 3-amino 3-hexane.
Picrate.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesures de la concentration
en ions Hydrogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mai 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

